(19)日本国特許庁（ＪＰ）　(12)公開特許公報（Ａ）　(11)特許出願公開番号
特開2000－19737
（Ｐ２０００－１９７３７Ａ）
(43)公開日　平成12年１月21日(2000.1.21)

(51)Int.Cl.[7]	識別記号	ＦＩ		テーマコード（参考）
G03F 7/039	601	G03F 7/039	601	2H025
C08L101/00		C08L101/00		4J002
C09D201/00		C09D201/00		4J038
H01L 21/027		H01L 21/30	502 R	

審査請求　未請求　請求項の数３　ＯＬ　（全102頁）

(21)出願番号　特願平10－187597

(22)出願日　平成10年７月２日(1998.7.2)

(71)出願人　000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(72)発明者　佐藤　健一郎
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地　富士写真フイルム株式会社内
(74)代理人　100073874
弁理士　萩野　平　（外４名）

最終頁に続く

(54)【発明の名称】遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物

(57)【要約】
【課題】　２５０ｎｍ以下、特に２２０ｎｍ以下の露光光源の使用時に、良好な感度、解像度及びレジストパターンを与え、かつこの組成物を有機溶媒に溶解後の塗液の保存安定性が優れたポジ型フォトレジスト組成物を提供すること。
【解決手段】　（Ａ）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と、（Ｂ）分子鎖の少なくとも一方の末端に、特定の構造式で表される基を有する、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性が増大する樹脂とを含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項１】　（Ａ）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と、（Ｂ）分子鎖の少なくとも一方の末端に下記構造式（１）で表される基を有する、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性が増大する樹脂とを含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

$-X-R$　　（１）

（式中、Ｘは$-R_1-$、$-S-R_1-$、$-O-R_1-$、$-NH-R_1-$、$-NR_2-R_1-$、Ｒはアルコキシ基、水酸基、$-COO-R_2$、$-CONH-R_2$、$-CONHSO_2-R_2$、$-CONH_2$、R_1は炭素数１～２０の２価の炭化水素基、R_2はアルキル基を示す。）

【請求項２】　前記樹脂が、脂環式構造を有することを特徴とする請求項１に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【請求項３】　露光光として、１７０ｎｍ～２２０ｎｍの波長の遠紫外線を用いることを特徴とする請求項１又は２に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】本発明は、超ＬＳＩや高容量マイクロチップの製造などの超マイクロリソグラフィプロセスやその他のフォトファブリケーションプロセスに使用するポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、エキシマレーザー光を含む遠紫外線領域を使用して高精細化したパターンを形成しうるポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】近年、集積回路はその集積度を益々高めており、超ＬＳＩなどの半導体基板の製造に於いてはハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たすためにフォトリソグラフィーに用いられる露光装置の使用波長は益々短波化し、今では、遠紫外線の中でも短波長のエキシマレーザー光（ＸｅＣｌ、ＫｒＦ、ＡｒＦなど）を用いることが検討されるまでになってきている。この波長領域におけるリソグラフィーのパターン形成に用いられるものとして、化学増幅系レジストがある。

【０００３】一般に化学増幅系レジストは、通称２成分系、２．５成分系、３成分系の３種類に大別することができる。２成分系は、光分解により酸を発生する化合物（以後、光酸発生剤という）とバインダー樹脂とを組み合わせている。該バインダー樹脂は、酸の作用により分解して、樹脂のアルカリ現像液中での溶解性を増加させる基（酸分解性基ともいう）を分子内に有する樹脂である。２．５成分系はこうした２成分系に更に酸分解性基を有する低分子化合物を含有する。３成分系は光酸発生剤とアルカリ可溶性樹脂と上記低分子化合物を含有するものである。

【０００４】上記化学増幅系レジストは紫外線や遠紫外線照射用のフォトレジストに適しているが、その中でさらに使用上の要求特性に対応する必要がある。例えば、ＫｒＦエキシマレーザーの２４８ｎｍの光を用いる場合に特に光吸収の少ないヒドロキシスチレン系のポリマーに保護基としてアセタール基やケタール基を導入したポリマーを用いたレジスト組成物が提案されている。特開平２－１４１６３６、特開平２－１９８４７、特開平４－２１９７５７、特開平５－２８１７４５号公報などがその例である。そのほかｔ－ブトキシカルボニルオキシ基やｐ－テトラヒドロピラニルオキシ基を酸分解基とする同様の組成物が特開平２－２０９９７.７、特開平３－２０６４５８、特開平２－１９８４７号公報などに提案されている。これらは、ＫｒＦエキシマレーザーの２４８ｎｍの光を用いる場合には適していても、ＡｒＦエキシマレーザーを光源に用いるときは、本質的になお吸光度が大き過ぎるために感度が低い。さらにそれに付随するその他の欠点、例えば解像性の劣化、フォーカス許容度の劣化、パターンプロファイルの劣化などの問題があり、なお改善を要する点が多い。

【０００５】したがってＡｒＦ光源用のフォトレジスト組成物としては、部分的にヒドロキシ化したスチレン系樹脂よりもさらに吸収の少ない（メタ）アクリル系樹脂を光によつて酸を発生する化合物と組み合わせたフォトレジスト組成物が提案されている。例えば特開平７－１９９４６７号、同７－２５２３２４号などがある。中でも特開平６－２８９６１５ではアクリル酸のカルボキシル基の酸素に３級炭素有機基がエステル結合した樹脂が開示されている。

【０００６】さらに特開平７－２３４５１１号ではアクリル酸エステルとフマル酸エステルの双方を繰り返し単位とする酸分解性樹脂が開示されているが、パターンプロファイル、基板密着性などが不十分であり、満足な性能が得られていないのが実情である。

【０００７】更にまた、ドライエッチング耐性付与の目的で脂環式炭化水素部位が導入された樹脂が提案されているが、脂環式炭化水素部位導入の弊害として系が極めて疎水的になるがために、従来レジスト現像液として幅広く用いられてきたテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（以下ＴＭＡＨ）水溶液での現像が困難となったり、現像中に基板からレジストが剥がれてしまうなどの現象が見られる。このようなレジストの疎水化に対応して、現像液にイソプロピルアルコールなどの有機溶媒を混ぜるなどの対応が検討され、一応の成果が見られるものの、レジスト膜の膨潤の懸念やプロセスが煩雑になるなど必ずしも問題が解決されたとは言えない。レジストの改良というアプローチでは親水基の導入により疎水的な種々の脂環式炭化水素部位を補うという施策も数多くなされている。

【０００８】一般的にはアクリル酸やメタクリル酸というカルボン酸部位を有する単量体を脂環式炭化水素基を有する単量体と共重合させるという対応を取ってきたが、カルボン酸基の導入とともに基板密着性が向上する方向にはあるものの、ドライエッチング耐性が劣化し、さらにレジストの膜べりが顕著になったりするなど問題が多く、上記課題の解決には至っていない。さらに、特開平７－２３４５１１公報ではＨＥＭＡやアクリロニトリルの様なカルボン酸基の代わりに水酸基やシアノ基を分子内に有する単量体を、脂環式炭化水素基を有する単量体と共重合させることにより現像性解決を目指したが、全く不十分であった。

【０００９】また、最近ではJournal of Photopolymer Science and Technology, Vol.9, 1996, p509-522 やJournal of Photopolymer Science and Technology, Vol.10,1997, p545-550に記載されている様に、メバロニックラクトン等のラクトン構造に着目した基板密着性改善が検討されている。しかし、現像性確保のためプロセスの煩雑化となるオーバーコート層を必要とするなど現像性が不十分であり、さらに基板密着性の面でも不十分である。

【００１０】また、特開平８－２５９６２６公報やJournal of Photopolymer Science andTechnology, Vol.9, 1996, p377-385 、Journal of Photopolymer Science andTechnology, Vol.9, 1996, p447-456 では、一分子内にカルボン酸基と脂環式炭化水素部位を同時に有する単量体の検討がなされており、ドライエッチング耐性と現像性、基板密着性の改良が図られたが、極端に現像液溶解性が高いことに由来した基板密着性と標準現像液適性の欠落などの課題にぶつかっている。Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.10, 1997, p561-570に記載されているようなアルコール性水酸基を有する脂環式炭化水素単量体を共重合させることによる改良が図られているものの、まだ満足のいくレベルには達していない。

【００１１】一方、前記アクリレート系単量体の側鎖に脂環式炭化水素部位を導入する方法以外にポリマー主鎖として脂環式炭化水素部位を活用したドライエッチング耐性付与する方法も検討されている。但し、この系においても上記問題を抱えており、類似のアプローチによる改良が検討されている。例えば、Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.10, 1997,p529-534やJournal of Photopolymer Science and Technology, Vol.10, 1997,p521-528においてはノルボルネンポリマー主鎖に基板密着性付与の観点から水酸基導入を検討している。しかし、現像性、基板密着性とも満足のいく結果は得られていない。また、SPIE, 3049巻、92～105 頁（1988）においては、ノルボルネン環を開環重合した重合体、あるいはノルボルネン環を主鎖に有する重合体で、カルボキシル基とｔ－ブチルエステル基を有する重合体を含有する組成物が開示されている。しかし、この技術によるときも、基板密着性および標準現像液適性のいずれも実用的に十分でないという欠点があった。

【００１２】更に、欧州特許公開第７８９２７８Ａ２号明細書には、ノルボルネン環を開環重合した重合体、あるいはノルボルネン環を主鎖に有する重合体で、酸分解性基とカルボキシル基を含む樹脂を含有する組成物が開示されている。また、ＷＯ９７／３３１９８号明細書には、酸分解性基を有するノルボルネン環を有するモノマーを重合した樹脂を含有するフォトレジスト組成物が開示されている。また、特開平９－２７４３１８号には、さらにカルボン酸を使用するフォトレジスト組成物が開示されている。

【００１３】ところで、化学増幅系レジストにおけるアルカリ溶解性は、解像度や現像性に関連する重要な要因であり、アルカリ溶解性の制御を側鎖カルボキシル基の含有率によって行われている。しかし該樹脂を含有するフォトレジスト組成物の現像性および基板への密着性が不充分であるという欠点があった。特開平１０－５５０６９号公報には分子鎖の少なくとも一方の末端に、－Ｘ－ＣＯＯＨ（Ｘは特定の２価の基を示す）で表される基を有し、かつ酸の作用によってアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂と、光の照射により酸を発生する光酸発生剤とを含有する、遠紫外線に対する透明性が高く、かつ基板への密着性が優れ、しかも感度、解像度、現像性等にも優れた感放射線性樹脂組成物が開示されている。

【００１４】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記の短波長露光用組成物は、有機溶媒に溶解後の組成物溶液（塗液）の保存安定性が悪く、凝集物が発生するなどの問題があるため、更なる改良が望まれていた。従って、本発明の目的は、２５０ｎｍ以下、特に２２０ｎｍ以下の露光光源の使用に好適なポジ型感光性組成物を提供することであり、具体的には２５０ｎｍ以下、特に２２０ｎｍ以下の露光光源の使用時に、良好な感度、解像度及びレジストパターンを与え、かつこの組成物を有機溶媒に溶解後の塗液の保存安定性が優れたポジ型感光性組成物を提供することである。

【００１５】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記諸特性に留意しポジ型化学増幅系におけるレジスト組成物の構成材料を鋭意検討した結果、分子鎖の少なくとも一方の末端に、特定の構造式で表される基を有し、かつ酸の作用によってアルカリ現像液に対する溶解性が増大する樹脂を使用することにより、本発明の目的が達成されることを見出し、本発明に到達した。即ち、本発明は、下記構成により達成される。

【００１６】（１）　（Ａ）活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物と、（Ｂ）分子鎖の少なくと

も一方の末端に下記構造式（１）で表される基を有する、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性が増大する樹脂とを含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型感光性組成物。

－Ｘ－Ｒ　　（１）

（式中、Ｘは－Ｒ$_1$－、－Ｓ－Ｒ$_1$－、－Ｏ－Ｒ$_1$－、－ＮＨ－Ｒ$_1$－、－ＮＲ$_2$－Ｒ$_1$－、Ｒはアルコキシ基、水酸基、－ＣＯＯ－Ｒ$_2$、－ＣＯＮＨ－Ｒ$_2$、－ＣＯＮＨＳＯ$_2$－Ｒ$_2$、－ＣＯＮＨ$_2$、Ｒ$_1$は炭素数１～２０の２価の炭化水素基、Ｒ$_2$はアルキル基を示す。）

（２）　前記樹脂が、脂環式構造を有することを特徴とする前記（１）に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

（３）　露光光として、１７０ｎｍ～２２０ｎｍの波長の遠紫外線を用いることを特徴とする前記（１）又は（２）に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【００１７】

【発明の実施の形態】まず、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性が増大する樹脂の分子鎖の少なくとも一方の末端に上記構造式（１）で表される基を有する重合体の末端基、－Ｘ－Ｒ、について説明する。上記構造式（１）において、Ｘは－Ｒ$_1$－、－Ｓ－Ｒ$_1$－、－Ｏ－Ｒ$_1$－、－ＮＨ－Ｒ$_1$－、－ＮＲ$_2$－Ｒ$_1$－で表される２価の基を示し、Ｒ$_1$は置換基を有することができる炭素数１～２０の２価の炭化水素基を示し、Ｒ$_2$はアルキル基を示す、Ｒはアルコキシ基、水酸基、－ＣＯＯ－Ｒ$_2$、－ＣＯＮＨ－Ｒ$_2$、－ＣＯＮＨＳＯ$_2$－Ｒ$_2$、－ＣＯＮＨ$_2$を表す。

【００１８】Ｒ$_1$の炭素数１～２０の２価の炭化水素基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、１，２－ブチレン基、１，３－ブチレン基、２，３－ブチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基等のアルキレン基；エチリデン基、プロピリデン基、ｉ－プロピリデン基、ブチリデン基、ペンチリデン基、ヘキシリデン基等のアルキリデン基；１，２－シクロペンチレン基、１，３－シクロペンチレン基、１，２－シクロヘキシレン基、１，３－シクロヘキシレン基、１，４－シクロヘキシレン基、１，２－シクロヘプチレン基、１，３－シクロヘプチレン基、１，４－シクロヘプチレン基等のシクロアルキレン基；１，２－フェニレン基、１，３－フェニレン基、１，４－フェニレン基、２，３－トリレン基、２，４－トリレン基、２，５－トリレン基、１，４－ナフチレン基等のアリーレン基；ｏ－キシリレン基、ｍ－キシリレン基、ｐ－キシリレン基等のアラルキレン基等を挙げることができる。また、これらの炭化水素基に対する置換基としては、例えば、－ＣＮ、－Ｃ（＝Ｏ）Ｒ$_3$（式中、Ｒ$_3$は炭素数１～４のアルキル基を示す。）等を挙げることができる。ここで、Ｒ$_3$またはＲ$_4$のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基等を挙げることができる。これらの置換基は、前記炭化水素基の適宜の位置に存在することができる。Ｒ$_2$におけるアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、ｎ－プロピル基、ｉ－プロピル基、ｎ－ブチル基、ｉ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基等を挙げることができる。Ｒにおけるアルコキシ基としては、置換基を有してもよい、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基等が挙げられる。

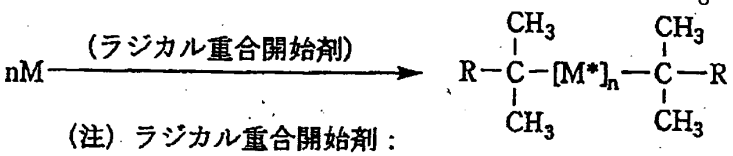
【００１９】上記の中でも、Ｘとしては－Ｒ$_1$－、－Ｓ－Ｒ$_1$－、－ＮＨ－Ｒ$_1$－が好ましく、Ｒ$_1$としてはメチレン基、エチレン基、直鎖、または分岐のあるプロピレン基、直鎖、または分岐のあるブチレン基、直鎖、または分岐のあるヘキシレン基、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シアノ基置換の直鎖、または分岐のあるプロピレン基、シアノ基置換の直鎖、または分岐のあるブチレン基、シアノ基置換の直鎖、または分岐のあるヘキシレン基であるＲとしてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、水酸基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、Ｎ－メチルアミノカルボニル基、Ｎ－エチルアミノカルボニル基が好ましい。

【００２０】分子鎖の少なくとも一方の末端に上記構造式（１）で表される基を有する重合体樹脂は種々の繰り返し単位を与える単量体と共に、下記に示すように、特定の重合開始剤および／または特定の連鎖移動剤、ラジカル停止剤を用い、ラジカル重合、アニオン重合、グループトランスファー重合（ＧＴＰ）等により共重合することによって得ることができる。樹脂の合成方法としては、例えば、下記（ａ）～（ｃ）の方法を挙げることができる。但し、（ａ）～（ｃ）の方法における、下記反応例において、Ｍは繰り返し単位を与える任意の単量体を意味し、Ｍ＊は単量体Ｍからなる繰り返し単位を意味し、ｎはＭおよびＭ＊の数を表す整数である。

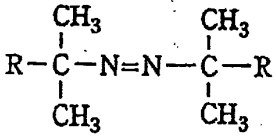
（ａ）－Ｘ－Ｒ基を有するラジカル開始剤を用いて共重合する方法。この方法の反応例を、下記式に示す。

【００２１】

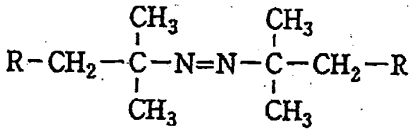
【化１】



（注）ラジカル重合開始剤：



又は

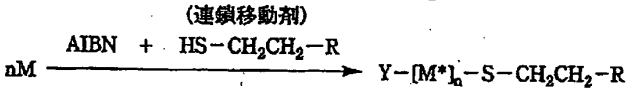


【００２２】これらのラジカル重合開始剤の具体例としては、例えば、開始剤に親水基が結合しているジメチルアゾビス（２－メチルプロピオネート）、２，２－アゾビス〔２－（ヒドロキシメチル）プロピオニトリル〕等を挙げることができる。

【００２３】（ｂ）－Ｘ－Ｒ基を有する連鎖移動剤の存在下でラジカル共重合する方法。この方法の反応例を、下記式に示す。

【００２４】

【化２】



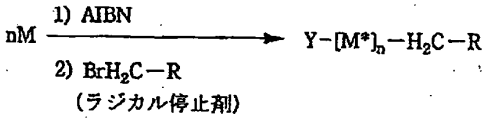
（注）AIBN：2,2'-アゾビスイソブチロニトリル
Y：AIBN残基

【００２５】－Ｘ－Ｒ基を有する連鎖移動剤の具体例としては、例えば、メルカプトエタノール、１－メルカプト－２－プロパノール、３－メルカプト－１－プロパノール、３－メルカプト－２－プタノール、３－メルカプト－１，２－プロパンジオール、２－メトキシエチルメルカプタン、メルカプト酢酸メチル、メルカプトプロピオン酸メチル、メルカプトアセトアミド、Ｎ－メチルメルカプトアセトアミド、Ｎ－メタンスルフォニルメルカプトアセトアミド。

【００２６】（ｃ）ラジカル共重合において、－Ｘ－Ｒ基を有するラジカル停止剤を適宜の重合段階で添加する方法。この方法の反応例を、下記式に示す。

【００２７】

【化３】



（注）AIBN：2,2'-アゾビスイソブチロニトリル
Y：AIBN残基

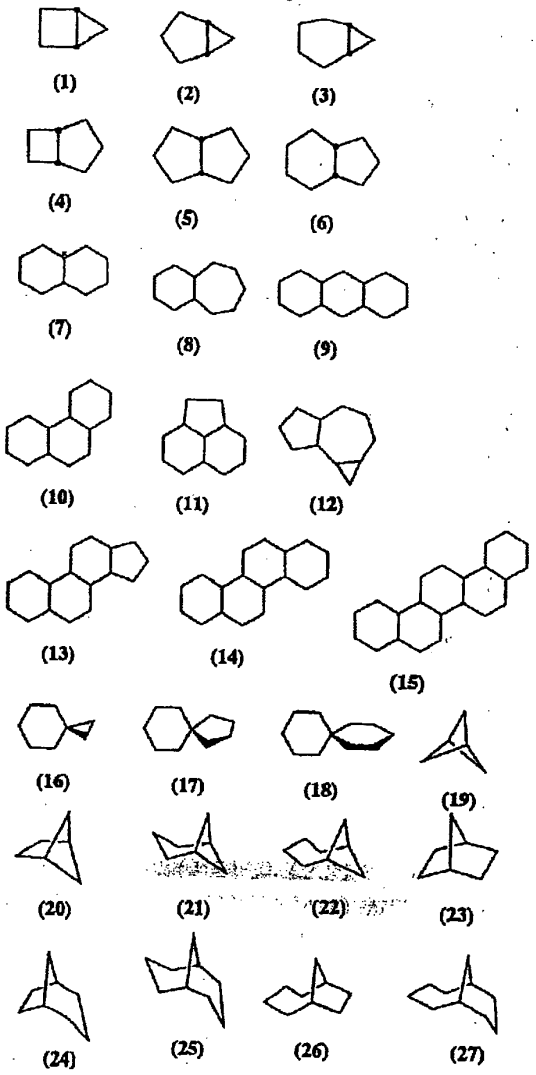
【００２８】－Ｘ－Ｒ基を有するラジカル停止剤の具体例としては、例えば、２－ブロモエタノール、３－ブロモプロパノール、ブロモエチルメチルエーテル、ブロモエチルエチルエーテル、ブロモメチルアセテート、２－ブロモエチルアセテート、エチルブロモアセテート。

【００２９】前記（ａ）～（ｃ）の方法のいずれであっても、本発明の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物の性能に優劣はない。また本発明においては、樹脂に－Ｘ－Ｒ基を導入する方法は、該基が分子鎖末端に存在する限りでは特に限定されるものではなく、前記（ａ）～（ｃ）以外の方法を採用することもできる。

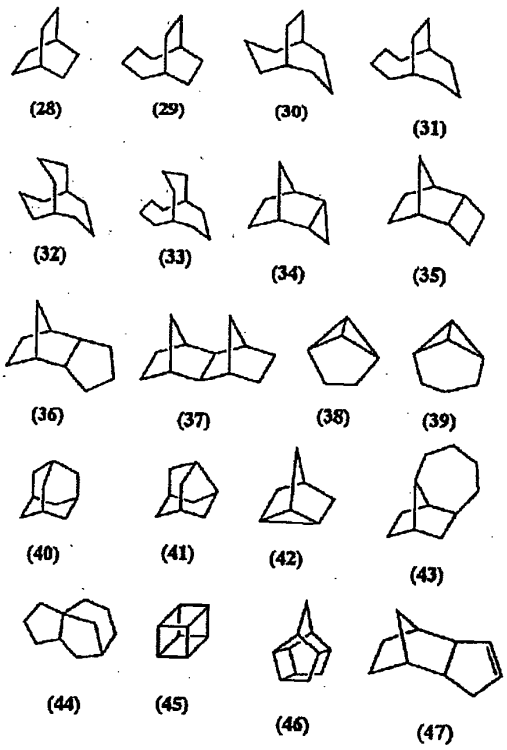
【００３０】以下、（Ｂ）の樹脂における、末端の式（１）以外の、酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解性が増加する樹脂の重合体鎖（酸分解性樹脂ともいう）について説明する。まず、酸分解性樹脂としては、酸の作用により分解しうる基（酸分解性基ともいう）を有し、脂環式構造を有するものが好ましい。脂環式構造は、樹脂の側鎖にあっても、主鎖にあっても、その両方にあってもよい。また脂環式構造は、多環式構造や有橋式構造のものを包含する。また、酸分解性基は、脂環式構造に含まれてもよいし、別の繰り返し単位に含まれてもよい。脂環式構造の骨格としては、シクロペンタン、シクロヘキサン、あるいは下記構造が挙げられる。

【００３１】

【化４】



【００３２】
【化５】



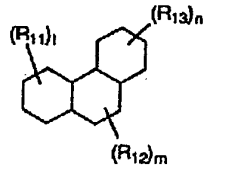
【００３３】上記の中でも、シクロペンタン、シクロヘキサン、（５）、（６）、（７）、（９）、（１０）、（１３）、（１４）、（１５）、（２３）、（２８）、（３６）、（３７）、（４２）、（４７）が好ましい。

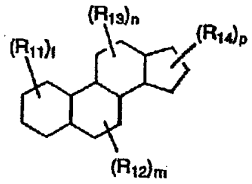
【００３４】以下、酸分解性樹脂の好ましい例を示す。

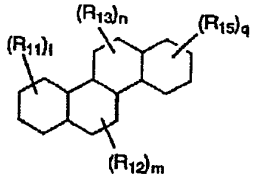
酸分解性樹脂（ａ）

下記一般式（ａＩ）、（ａII）又は（ａIII）で表される１価の多環型の脂環式基のうち少なくとも１つと、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基とを有する樹脂。

【００３５】
【化６】


(aI)


(aII)

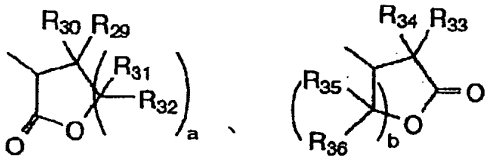

(aIII)

【００３６】式（ａＩ）～（ａIII）中、R_{11}～R_{15}は同じでも異なっていてもよく、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アシロキシ基、アルキニル基、ハロゲン原子、シアノ基もしくは、$-R_{16}-O-R_{17}$基、$-R_{18}-CO-O-R_{19}$基、$-R_{20}-CO-NR_{21}R_{22}$基、$-R_{23}-O-CO-R_{24}$基、$-R_{25}-CO-X_1-A_1-R_{26}$、$-R_{25}-CO-X_1-A_2-R_{27}$、$-R_{25}-CO-NHSO_2-X_2-A-R_{27}$又は、$-COOZ$を表す。

【００３７】R_{17}、R_{19}は同じでも異なっていてもよく、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、－Ｚ、又は$-O-R_{17}$もしくは$-CO-O-R_{19}$で酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基（酸分解性基）を構成する基を表す。Ｚは下記に示す基である。

【００３８】

【化７】



【００３９】R_{29}～R_{36}は、同じでも異なってもよく、水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基を表す。ａ、ｂは、各々１又は２を表す。R_{21}～R_{23}、R_{24}は同じでも異なっていてもよく、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表し、R_{21}とR_{22}が結合して環を形成しても良い。R_{16}、R_{18}、R_{20}、R_{23}は同じでも異なっていてもよく、単結合もしくは、置換基を有していても良い、アルキレン基、アルケニレン基、又はシクロアルキレン基を表す。

【００４０】R_{25}は、単結合、置換基を有していても良い、アルキレン基又はシクロアルキレン基を表す。X_1は、酸素原子、硫黄原子、又は－ＮＨ－を表す。X_2は、単結合又は－ＮＨ－を表す。Ａは、単結合、置換基を有していても良いアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルフォンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは２つ以上の基の組み合わせを表す。A_1は、置換基を有していても良いアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基よりなる群から選択される単独あるいは２つ以上の基の組み合わせを表す。A_2は、置換基を有していても良いアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルフォンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは２つ以上の基の組み合わせを表し、但し、少なくとも１つは、スルフォンアミド基、ウレタン基、又はウレア基から選択される。

【００４１】R_{26}は、$-COOH$、$-COOR_{19}$、$-OR_{17}$、$-COOZ$、$-CN$、水酸基、又は$-CO-NH-SO_2-R_{40}$を表す。R_{27}は、$-COOH$、$-COOR_{19}$、$-OR_{17}$、$-CN$、水酸基、$-CO-NH-R_{40}$、$-CO-NH-SO_2-R_{40}$、－Ｚ、置換基を有していてもよい、アルキル基、シクロアルキル基又はアルコキシ基を表す。R_{40}：置換基を有していてもよい、アルキル基又はシクロアルキル基を表す。ｌ、ｍ、ｎ、ｐ、ｑは同じでも異なっていてもよく、０又は１～５の整数を示す。

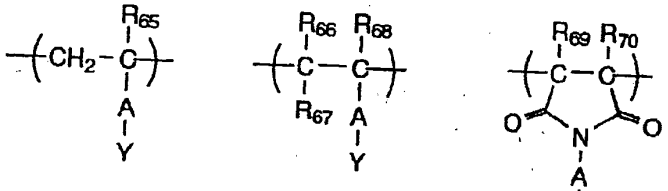
【００４２】ここで、ｌ、ｍ、ｎ、ｐ又はｑが２以上の場合、各複数個のR_{11}～R_{15}は同一でも相異していても良く、その２個のR_{11}～R_{15}が、同一炭素原子上に置換する場合、その２個でカルボニル基（＝Ｏ）又はチオカルボニル基（＝Ｓ）を表しても良く、更に２個のR_{11}～R_{15}が、隣接する炭素原子上に置換する場合はその２個で互いに結合し、それら炭素原子間の二重結合を表しても良い。また、R_{11}～R_{15}が各々２個以上置換している場合、その２個のR_{11}～R_{15}が互いに結合して環を形成してもよい。一般式（ａＩ）、（ａII）又は（ａIII）で表される１価の多環型の脂環式基の結合手の位置は、それら炭化水素多環構造中のいずれの位置でも良い。

【００４３】以下酸分解性樹脂（ａ）について詳述する。上記一般式（ａＩ）～（ａIII）の多環型の脂環式基と酸分解性基は、母体樹脂中のいずれの場所にも結合させることができる。即ち、上記一般式（ａＩ）～（ａIII）の多環型の脂環式基と酸分解性基が、母体樹脂中の異なる繰り返し単位に結合してもよいし、同一の繰り

返し単位に結合してもよいし、更にその両方の場合が樹脂中に併存している場合も含まれる。本発明に係わる樹脂における一般式（ａＩ）～一般式(aIII)で表される基を有する繰り返し構造単位としては、一般式（ａＩ）～一般式(aIII）で表される基を有するものであればいずれのものでも用いることができるが、好ましくは、下記一般式（aIV）～（aVI）で表される繰り返し構造単位であり、より好ましくは、下記一般式（aIV）で表される繰り返し構造単位である。

【００４４】

【化８】



(aIV)　(aV)　(aVI)

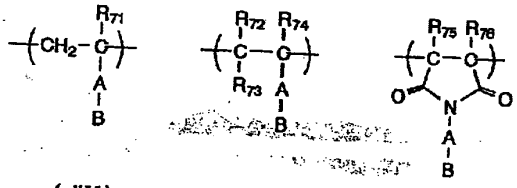
【００４５】式（aIV）～（aVI）中、R_{65}、R_{66}、R_{68}～R_{70}は同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。R_{67}は、シアノ基、－ＣＯ－ＯＲ$_{77}$又は－ＣＯ－ＮＲ$_{78}$Ｒ$_{79}$を表す。Ａは同じでも異なってもよく、単結合であるか、置換基を有していても良い、アルキレン基、アルケニレン基もしくはシクロアルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルフォンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは２つ以上の基の組合せ、－ＳＯ$_2$－、－Ｏ－ＣＯ－Ｒ$_{80}$－、－ＣＯ－Ｏ－Ｒ$_{81}$－、又は－ＣＯ－ＮＲ$_{82}$－Ｒ$_{83}$－を表す。

【００４６】R_{77}は水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基もしくはアルケニル基、又は－ＣＯ－ＯＲ$_{77}$で酸分解性基を構成する基を表す。R_{78}、R_{79}、R_{82}は同じでも異なってもよく、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。またR_{78}とR_{79}が結合して環を形成しても良い。R_{80}～R_{81}、R_{83}は同じでも異なってもよく、単結合もしくは、２価のアルキレン基、アルケニレン基又はシクロアルキレン基を表し、更にこれらの基は、エーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基あるいはウレイド基とともに２価の基を形成しても良い。Ｙは、上記の一般式（ａＩ）～（aIII)で表される多環型の脂環式基を表す。

【００４７】また、酸分解性樹脂（ａ）は、上記一般式（aIV）、（ａＶ）又は（aVI）で表される繰り返し構造単位のうち少なくとも一つと、下記一般式（aVII）、（aVIII）又は（aIX）で表される繰り返し構造単位のうち少なくとも一つを有し、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性が増大する樹脂であることが好ましい。

【００４８】

【化９】



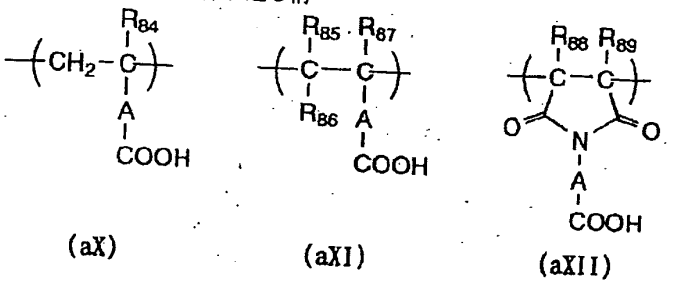
(aVII)　(aVIII)　(aIX)

【００４９】式（aVII）～（aIX）中、R_{71}、R_{72}、R_{74}～R_{76}は同じでも異なってもよく、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。R_{73}は、上記R_{67}と同義である。Ａは、上記一般式（aIV）～（aVI）に記載のものと同義である。Ｂは、酸の作用により分解してアルカリ現像液中での溶解性を増大させる基である。

【００５０】更に、酸分解性樹脂（ａ）が、更にカルボキシル基を有する下記一般式（ａＸ）、（aXI）又は（aXII)で表される繰り返し構造単位のうち少なくとも一つを含有することが好ましい。

【００５１】

【化１０】



(aX)　(aXI)　(aXII)

【００５２】一般式（ａＸ）～（aXII)中、R_{84}、R_{85}、R_{87}～R_{89}は同じでも異なってもよく、水素原

子、ハロゲン原子、シアノ基、アルキル基又はハロアルキル基を表す。R_{86} はシアノ基、カルボキシル基、－ＣＯ－ＯＲ$_{90}$ 又は－ＣＯ－ＮＲ$_{91}$ Ｒ$_{92}$ を表す。Ａは、上記一般式（ａIV）～（ａVI）に記載のものと同義である。R_{90} は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基を表す。R_{91} 、R_{92} は同じでも異なってもよく、水素原子、置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表し、R_{91} とR_{92} が結合して環を形成しても良い。

【００５３】前記一般式におけるR_{11} ～R_{15} 、R_{17} 、R_{19} 、R_{21} 、R_{22} 、R_{24} 、R_{29} ～R_{36} 、R_{40} 、R_{45} 、R_{65} 、R_{66} 、R_{68} ～R_{70} 、R_{71} 、R_{72} 、R_{74} ～R_{79} 、R_{82} 、R_{84} 、R_{85} 、R_{87} ～R_{92} のアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良い、メチル基、エチル基、プロピル基、ｎ－ブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ヘキシル基、２－エチルヘキシル基、オクチル基のような炭素数１～８個のものが挙げられる。R_{11} ～R_{15} 、R_{17} 、R_{19} 、R_{21} 、R_{22} 、R_{24} 、R_{29} ～R_{36} 、R_{40} 、R_{45} 、R_{65} 、R_{66} 、R_{68} ～R_{70} 、R_{71} 、R_{72} 、R_{74} ～R_{79} 、R_{82} 、R_{84} 、R_{85} 、R_{87} ～R_{92} におけるシクロアルキル基としては、好ましくは置換基を有していても良い、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、２－メチル－２－アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、シクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基等を挙げることができる。

【００５４】アルケニル基としては、好ましくは置換基を有していても良い、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基の様な炭素数２～６個のものが挙げられる。R_{11} ～R_{15} 、R_{27} のアルコキシ基としては、置換基を有していてもよい、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数１～４個のものが挙げられる。R_{11} ～R_{15} のアシロキシ基として、置換基を有していてもよい、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等の炭素数１～４個のものが挙げられる。R_{11} ～R_{15} のアルキニル基としては、好ましくはアセチル基、プロパルギル基の様な炭素数２～４個のものが挙げられる。

【００５５】ここで、ｌ、ｍ、ｎ、ｐ又はｑが２以上の場合、各複数個のR_{11} ～R_{15} は同一でも相異していても良く、各複数個のR_{11} ～R_{15} のうちの２個のR_{11} ～R_{15} が、同一炭素原子上に置換する場合、その２個でカルボニル基（＝Ｏ）又はチオカルボニル基（＝Ｓ）を表しても良い。更に各複数個のR_{11} ～R_{15} のうちの２個のR_{11} ～R_{15} が、隣接する炭素原子上に置換する場合はその２個で互いに結合し、それら炭素原子間の二重結合を表しても良い。ここで、形成される炭素原子間の二重結合は、炭素－炭素間の共役２重結合を形成しないことが好ましい。また、R_{11} ～R_{15} が各々２個以上置換している場合、そのうち２個のR_{11} ～R_{15} が互いに結合して環を形成してもよい。このような環としては、好ましくはシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基等のヘテロ原子を含んでいてもよい３～８員環の環が挙げられる。これら環は更に置換基を有していてもよい。一般式（ａⅠ）、（ａII）又は（ａIII）で表される１価の多環型の脂環式基の結合手の位置は、それら炭化水素多環構造中のいずれの位置でも良く、好ましくはステロイド骨格の３位、７位、１２位である。

【００５６】R_{65} 、R_{66} 、R_{68} ～R_{70} 、R_{71} 、R_{72} 、R_{74} ～R_{76} 、R_{84} 、R_{85} 、R_{87} ～R_{89} のハロアルキル基としては、好ましくはフッ素原子、塩素原子、臭素原子が置換した炭素数１～４個のアルキル基、例えばフルオロメチル基、クロロメチル基、ブロモメチル基、フルオロエチル基、クロロエチル基、ブロモエチル基等が挙げられる。本発明において、ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等を挙げることができる。

【００５７】R_{16} 、R_{18} 、R_{20} 、R_{23} 、Ａのアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良い、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基等の炭素数１～８個のものが挙げられる。アルケニレン基としては、好ましくは置換基を有していても良い、エテニレン基、プロペニレン基、ブテニレン基等の炭素数２～６個のものが挙げられる。シクロアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良い、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数５～８個のものが挙げられる。

【００５８】R_{25} 、Ａ、A_1 、A_2 の置換基を有していてもよいアルキレン基としては、下記で示される基を挙げることができる。

－〔Ｃ（R_a ）（R_b ）〕$_r$ －

式中、R_a 、R_b ：水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっていてもよく、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基よりなる群から選択された置換基を表す。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数１～４個のものを挙げることができる。ｒは１～１０の整数を表す。R_{25} のシクロアルキレン基としては、好ましくは置換基を有していても良い、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基等の炭素数５～８個のものが挙げられる。

【００５９】またA_2 は、スルフォンアミド基、ウレタ

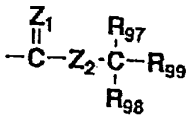
ン基、ウレイド基の少なくとも１つの基を含み、これらとアルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルフォンアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選択される単独あるいは２つ以上の基の組み合わせた２価の基とで、２価の基を形成してもよい。一般式（ａＩ）～（ａIII）中、１、ｍ、ｎ、ｐ又はｑは０又は１～５の整数を示すが、好ましくは０又は１～２の整数を示す。

【００６０】またR_{80}～R_{81}、R_{83}のアルキレン基、アルケニレン基、シクロアルキレン基は、上記で示した基と同様のものが挙げられ、更にそれら基と、エーテル基、エステル基、アミド基、ウレタン基、ウレイド基の少なくとも１つの基とが一緒になって２価の基を形成したものも挙げられる。また、R_{21}とR_{22}あるいはR_{78}とR_{79}とが結合して窒素原子とともに形成する環としては、５～８員環を形成するものが好ましく、具体的にはピロリジン、ピペリジン、ピペラジン等が挙げられる。

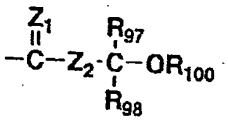
【００６１】R_{17}、R_{19}、R_{77}及びＢは、酸分解性基を構成する。ここで、本発明に係わる樹脂において、酸分解性基は、一般式（ａＩ）～（ａIII）で示される基の構造中（例えば、－Ｏ－R_{17}又は－ＣＯ－Ｏ－R_{19}として）に含まれてもよいし、一般式（ａＩ）～（ａIII）で示される基を有する繰り返し構造単位中（例えば、－ＣＯ－Ｏ－Ｒ₂₂として）に含まれてもよいし、更にその他の繰り返し構造単位中に含まれてもよいし、これら場所のうち複数の場所に含まれてもよい。酸分解性基としては、例えば、酸の作用により加水分解し酸を形成する基、更には酸の作用により炭素カチオンが脱離し酸を形成する基が挙げられる。好ましくは下記一般式（XIII）、（XIV）で表される基である。これにより、経時安定性が優れるようになる。

【００６２】

【化１１】



(XIII)



(XIV)

【００６３】ここで、R_{97}～R_{99}は、それぞれ同一でも相異していても良く、水素原子、又は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基もしくはアルケニル基を表す。但し、式（XIII）のR_{97}～R_{99}の内、少なくとも１つは水素原子以外の基である。R_{100}は置換基を有していても良い、アルキル基、シクロアルキル基又はアルケニル基を表す。また式（XIII）のR_{97}～R_{99}の内の２つ、又は式（XIV）のR_{97}～R_{98}、R_{100}の内の２つの基が結合して３～８個の炭素原子、ヘテロ原子から成る環構造を形成しても良い。このような環としては具体的にはシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、１－シクロヘキセニル基、２－テトラヒドロフラニル基、２－テトラヒドロピラニル基等が挙げられる。Z_1～Z_2は、同じでも異なってもよく、酸素原子又はイオウ原子を表す。

【００６４】ここでアルキル基、シクロアルキル基としては、上記R_{11}～R_{15}で示したものと同様のものが好ましい。アルケニル基としては、好ましくは置換基を有していてもよい、ビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等の炭素数２～６個のものが挙げられる。また、酸分解性基として、好ましいものとして、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｏ－Ｒ（ここでＲはトリメチルシリル基、ｔ－ブチルジメチルシリル基、ジイソプロピルメチルシリル基等のトリアルキルシリル基、メバロニックラクトン基、又は３－オキソシクロヘキシル基を表す。）も挙げることができる。

【００６５】また上記詳述した各置換基における更なる置換基としては、好ましくは水酸基、ハロゲン原子（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、ニトロ基、シアノ基、アミド基、スルホンアミド基、R_{11}～R_{15}のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基、アセトキシ基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、カルボキシ基が挙げられる。

【００６６】本発明に係わる樹脂中における上記一般式（ａＩ）～（ａIII）で示される脂環式基を有する繰り返し構造単位（好ましくは一般式（ａIV）～（ａVI）で表される繰り返し構造単位）の含有量は、耐ドライエッチング性、アルカリ現像性等とのバランスにより調整されるが、全繰り返し単位に対して２０モル％以上含有することが好ましく、より好ましくは３０～８０モル％、更に好ましくは４０～６５モル％の範囲である。

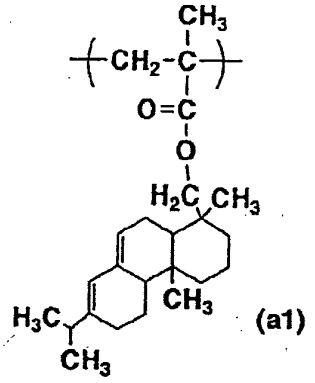
【００６７】また本発明に係わる樹脂中における上記酸分解性基を有する繰り返し構造単位（好ましくは一般式（ａVII）～（ａIX）で表される繰り返し構造単位）の含有量は、アルカリ現像性、基板密着性等の性能により調整されるが、全繰り返し単位に対して好ましくは５～８０モル％、より好ましくは１０～７０モル％、また更に

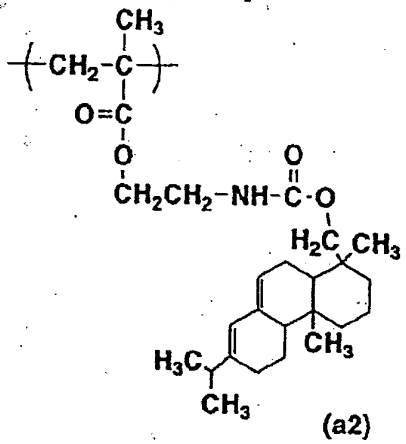
好ましくは２０～６０モル％の範囲で使用される。ここでこの酸分解性基含有繰り返し構造単位の含有量は、上記一般式（ａＩ）～（ａIII）で示される基を有する繰り返し構造単位中に含まれる酸分解性基も含めた樹脂中の全ての酸分解性基含有繰り返し構造単位の量である。

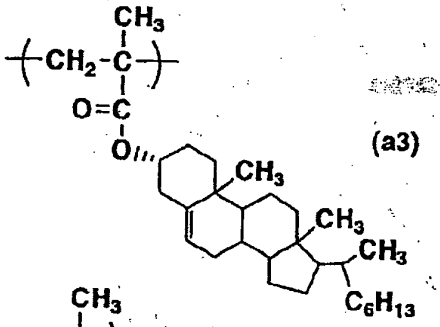
【００６８】酸分解性樹脂の繰り返し単位に対応する単量体の合成は一般的には分子内に一般式（ａＩ）～（ａIII）の部分構造を有するアルコール等と重合性の官能基を分子内に有するカルボン酸やその誘導体とのエステル化反応や、あるいはイミドとの反応により得ることができる。さらに本発明の繰り返し単位を含むポリマーは対応する単量体をアゾ系等の一般的なラジカル開始剤を用いて重合するか、あるいは常法に従ってカチオン重合、アニオン重合によっても得られる。また所望により得られたポリマーを官能基変換してもよい。以下に、一般式（ａIV）～（ａVI）で表される繰り返し構造単位の具体例（a1）～（a131）を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

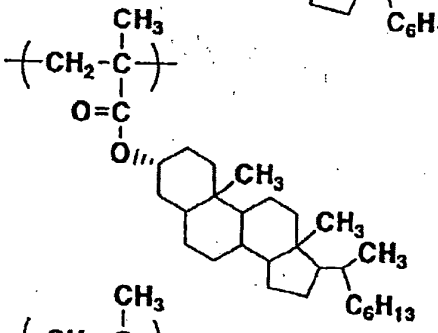
【００６９】

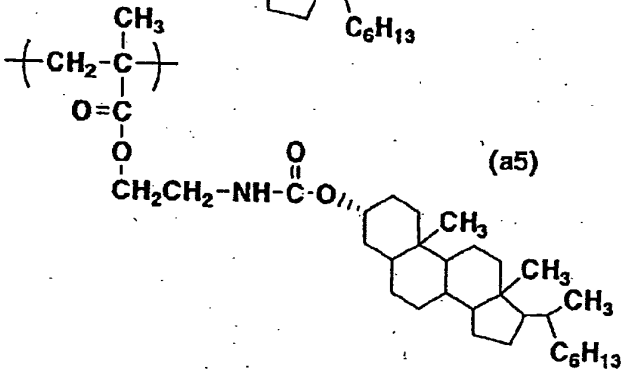
【化１２】





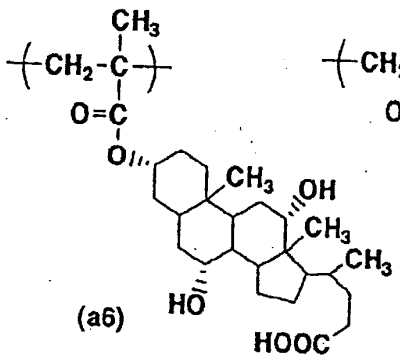




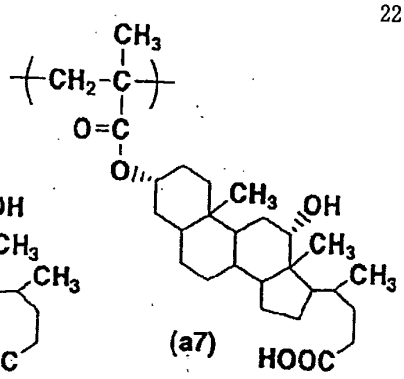


【００７０】

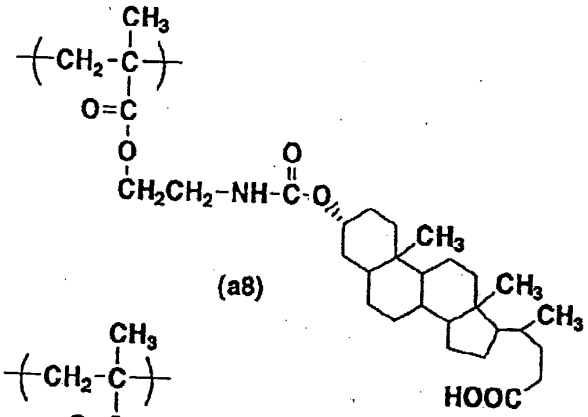
【化１３】



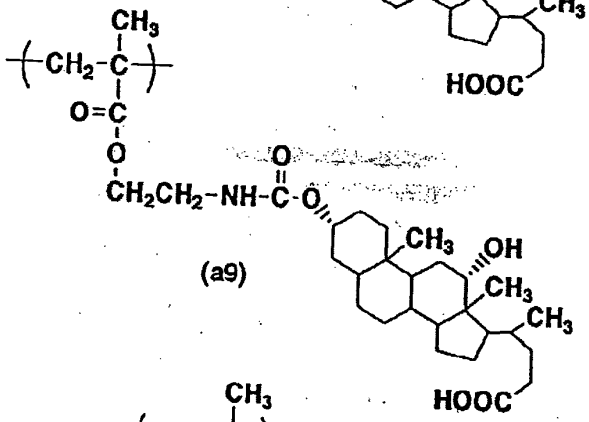
(a6)



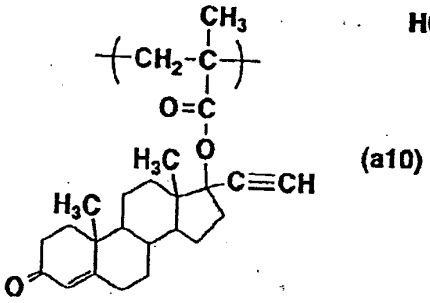
(a7)



(a8)



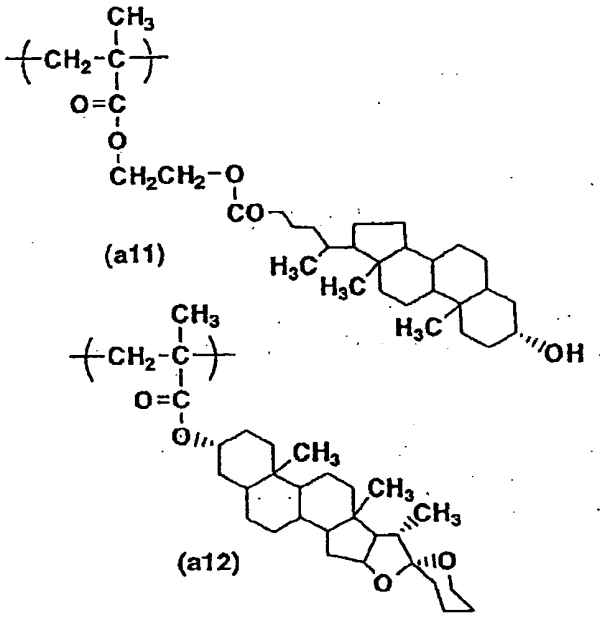
(a9)



(a10)

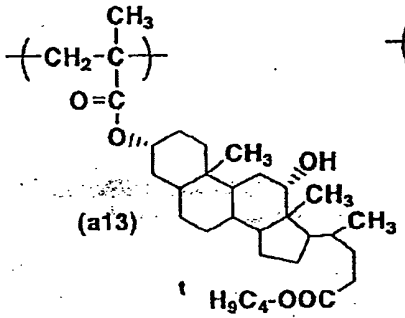
【００７１】

【化１４】

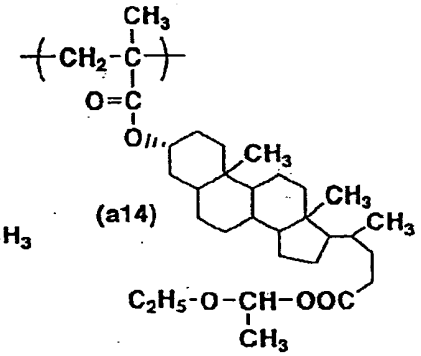


(a11)

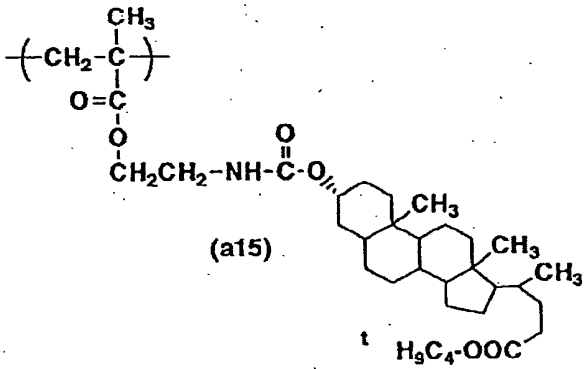
(a12)



(a13)



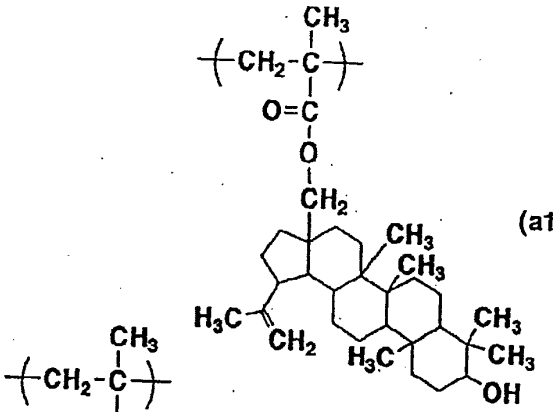
(a14)



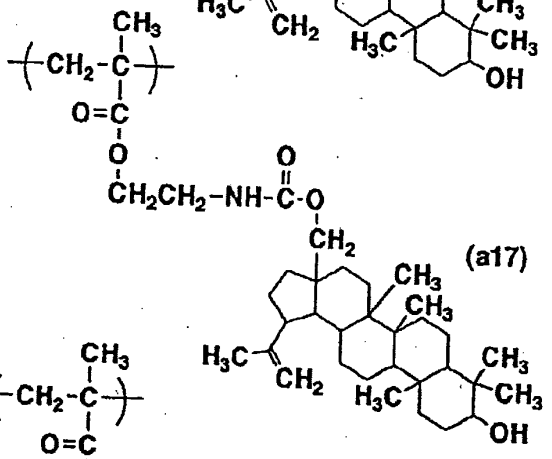
(a15)

【００７２】

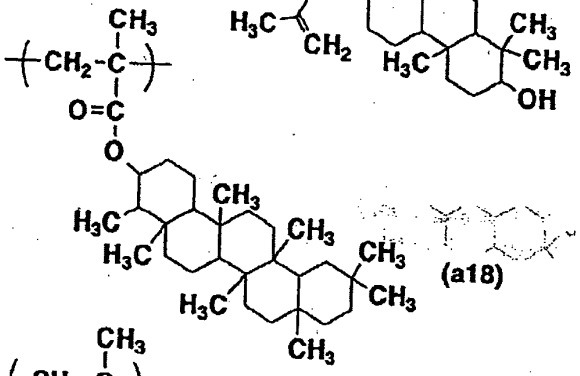
【化１５】



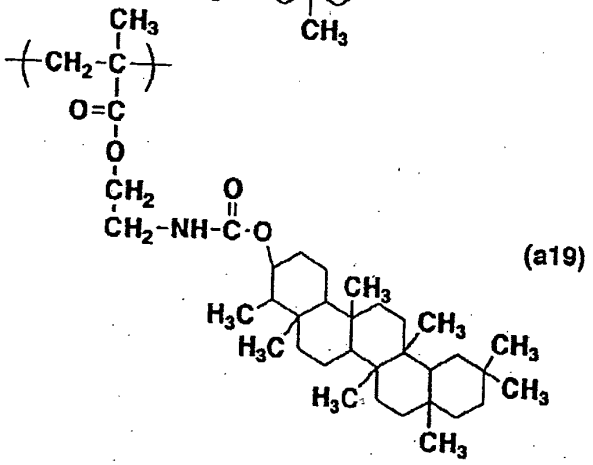
(a16)



(a17)



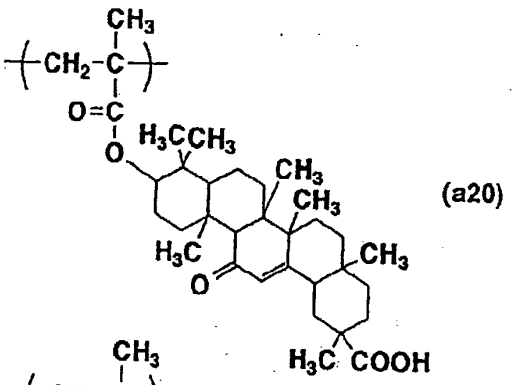
(a18)



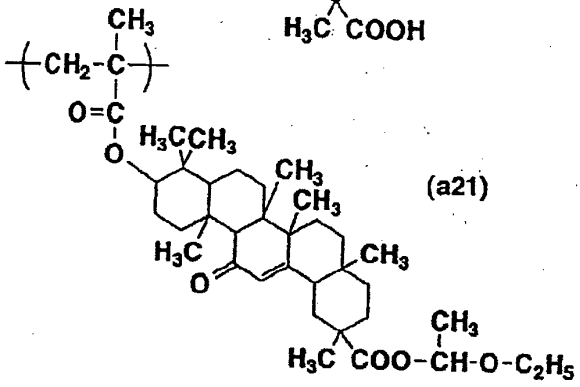
(a19)

【0073】

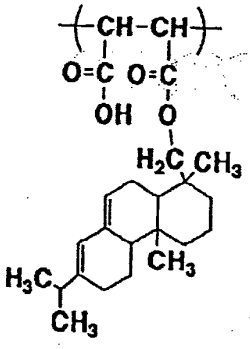
【化16】



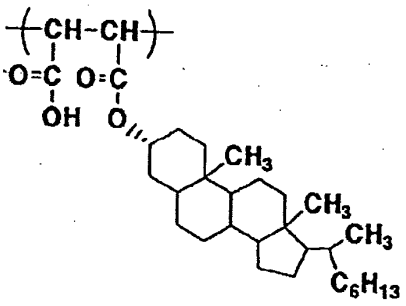
(a20)



(a21)



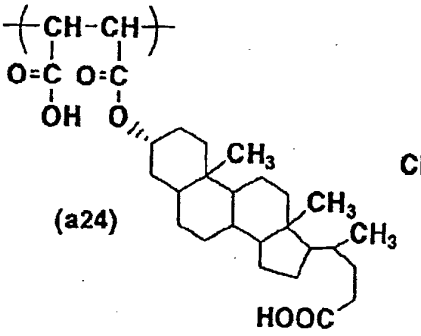
(a22)



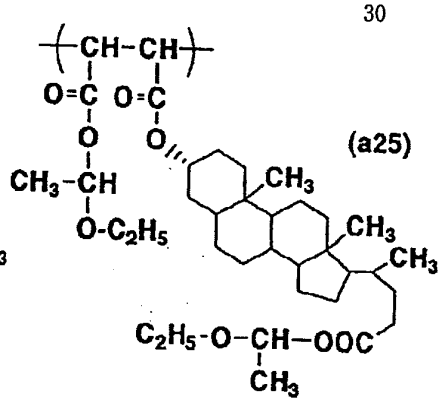
(a23)

【００７４】

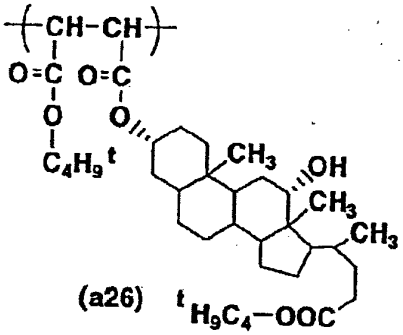
【化１７】



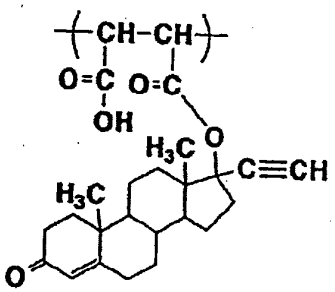
(a24)



(a25)



(a26)

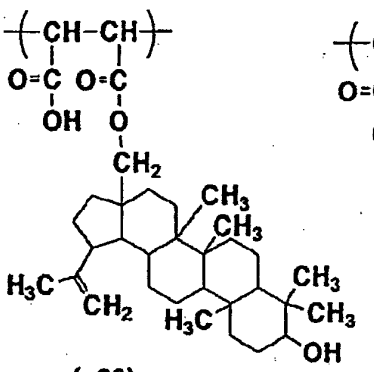


(a27)

【００７５】

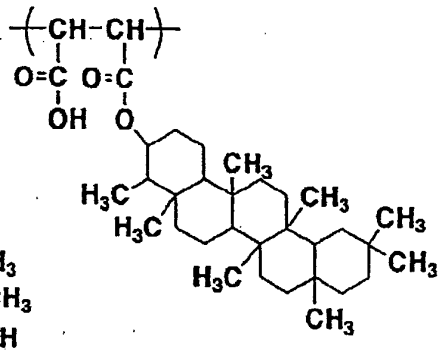
【化１８】

31

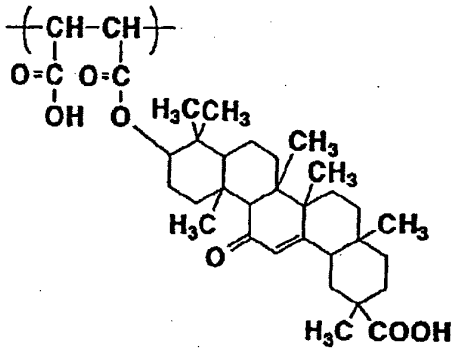


(a28)

32



(a29)

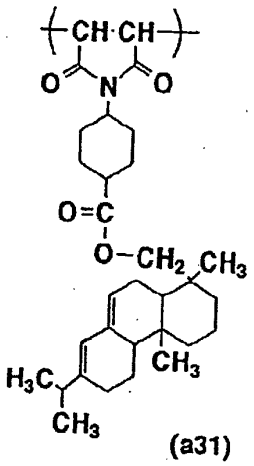


(a30)

【００７６】

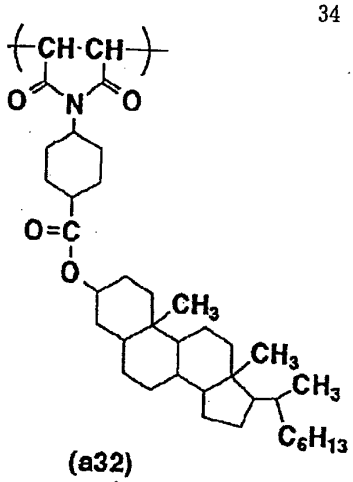
【化１９】

33

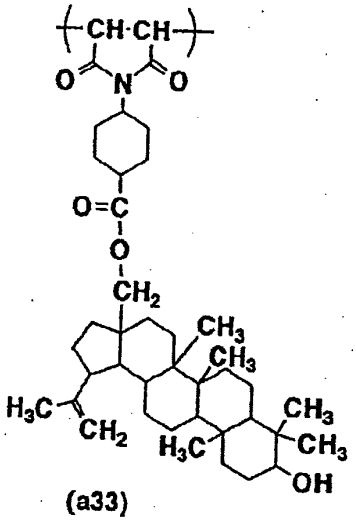


(a31)

34



(a32)

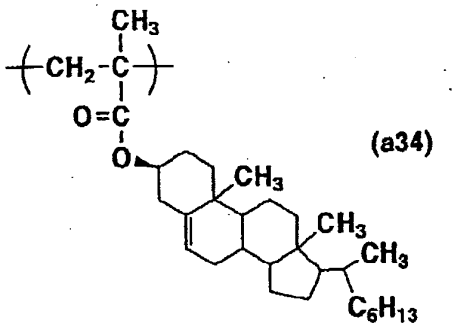


(a33)

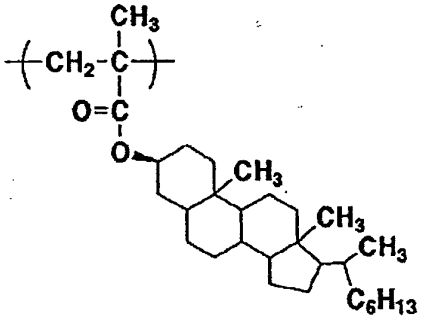
【００７７】

【化２０】

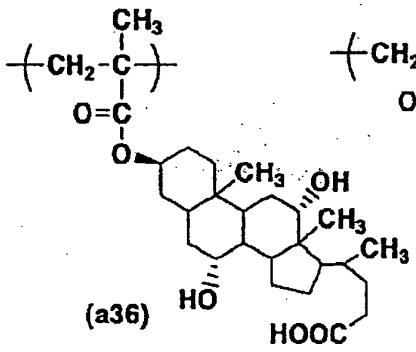
35　　36



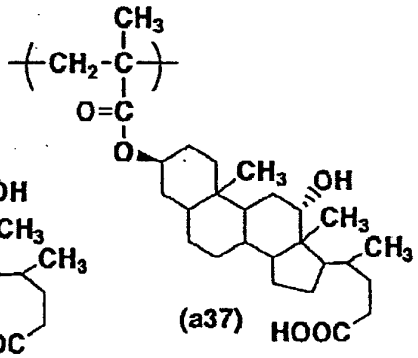
(a34)



(a35)



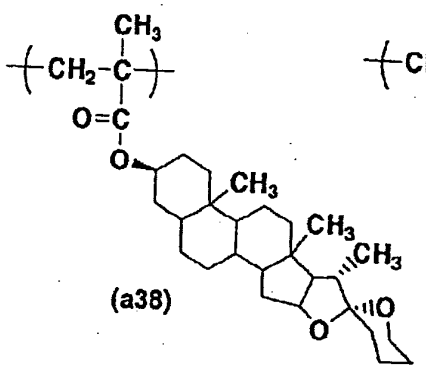
(a36)



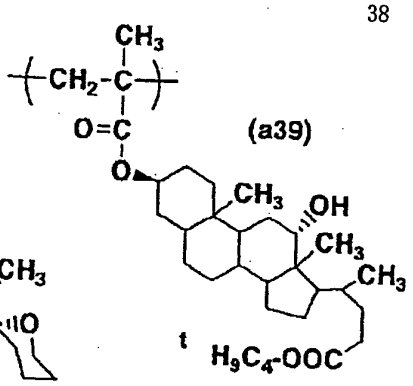
(a37)

【００７８】

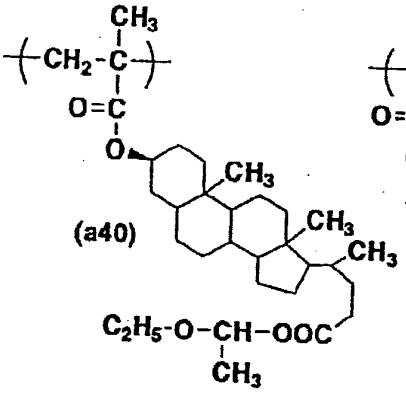
【化２１】



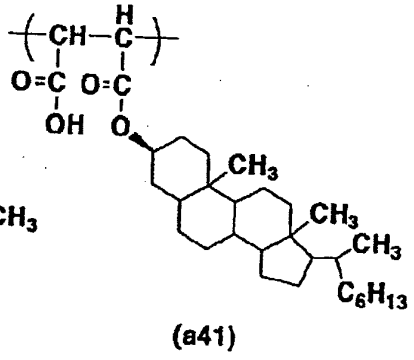
(a38)



(a39)



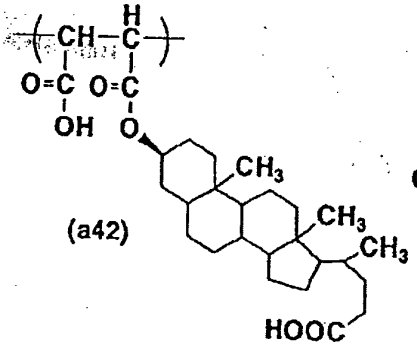
(a40)



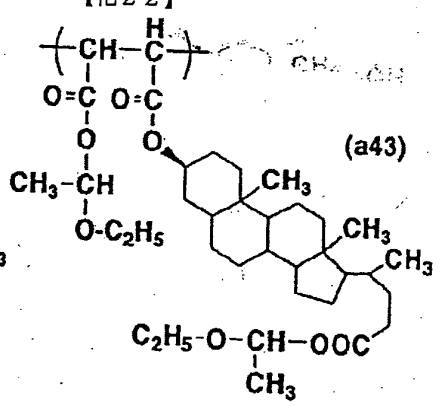
(a41)

【００７９】

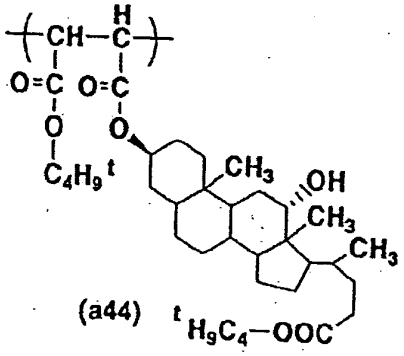
【化２２】



(a42)



(a43)

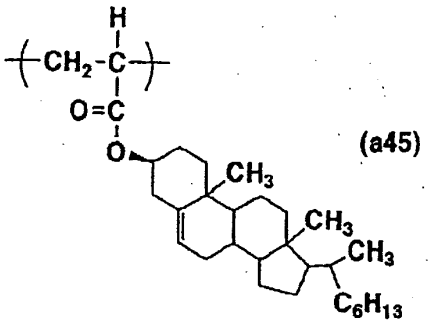


(a44)

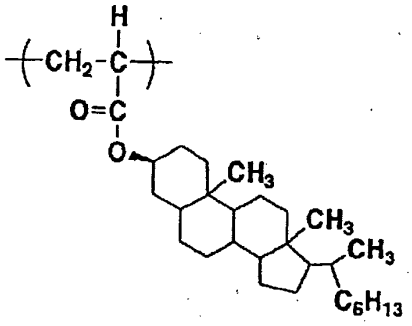
【００８０】

【化２３】

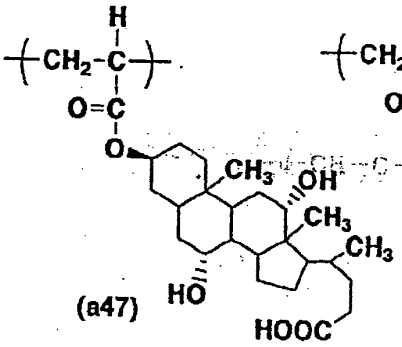
39



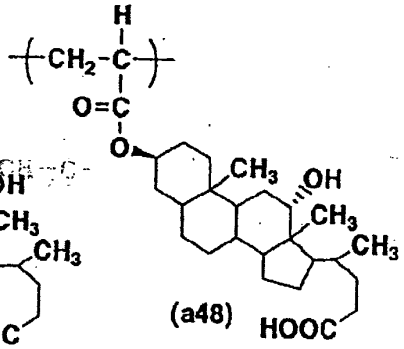
(a45)



(a46)



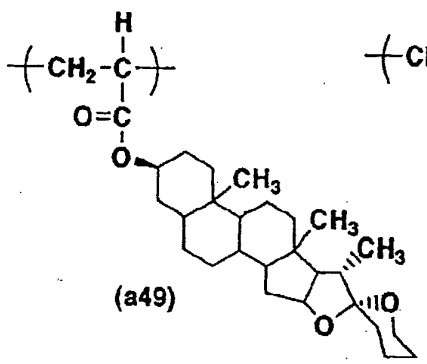
(a47)



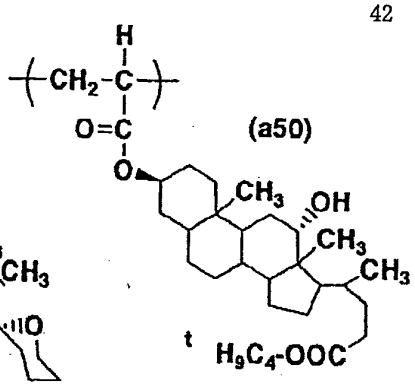
(a48)

【００８１】

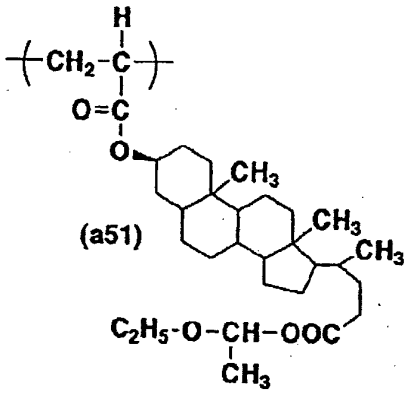
【化２４】



(a49)



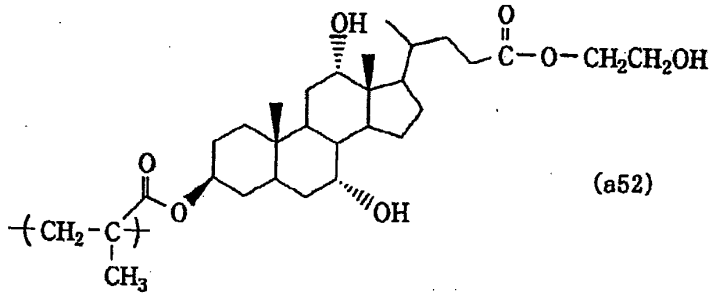
(a50)



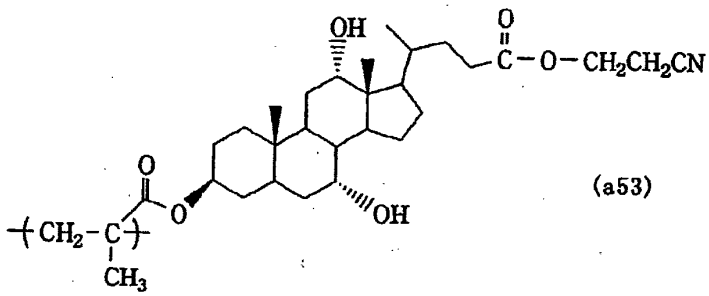
(a51)

【００８２】

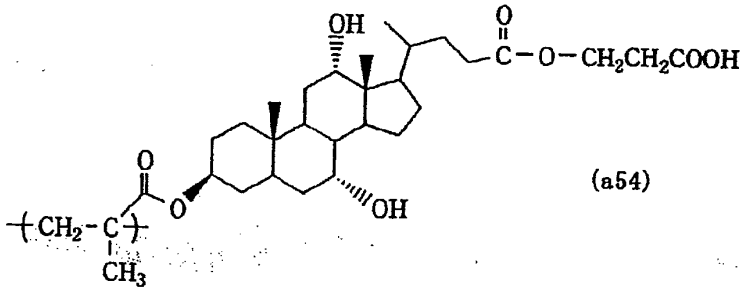
【化２５】



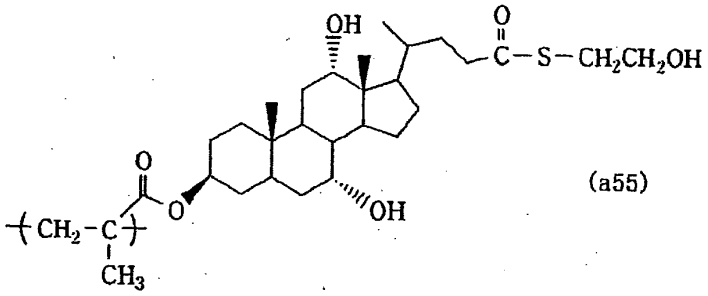
(a52)



(a53)



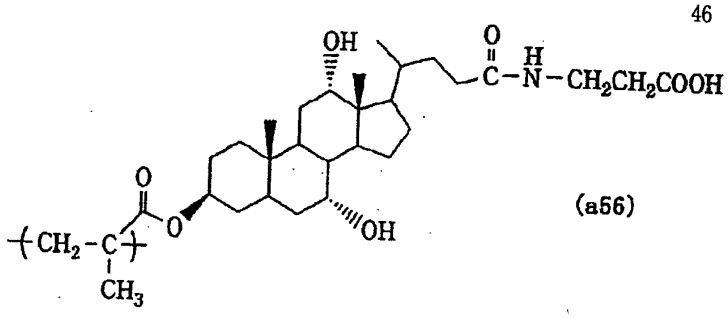
(a54)



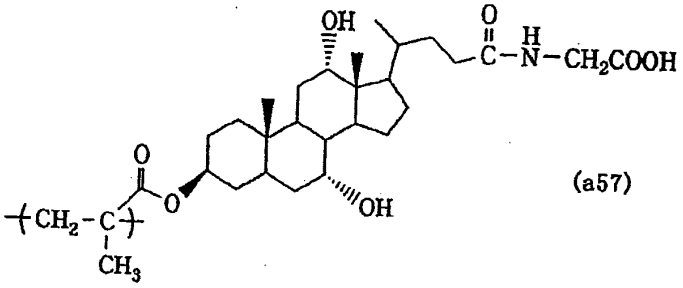
(a55)

【0083】

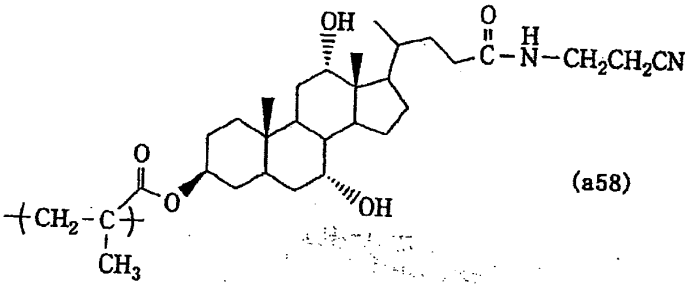
【化26】



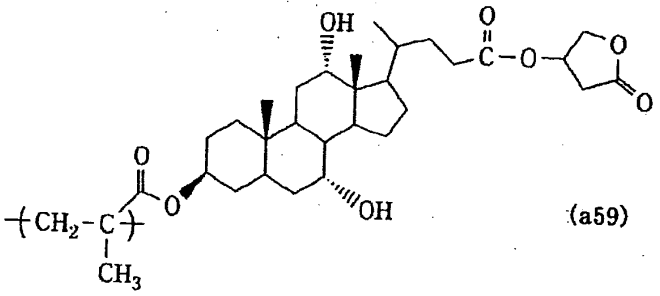
(a56)



(a57)



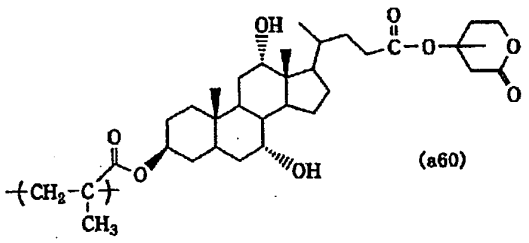
(a58)

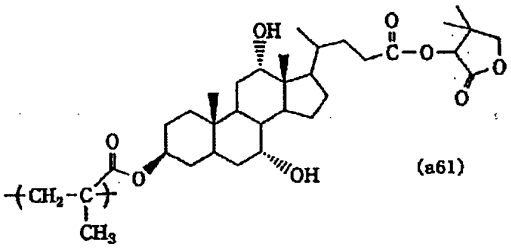


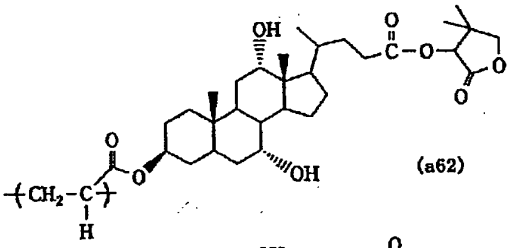
(a59)

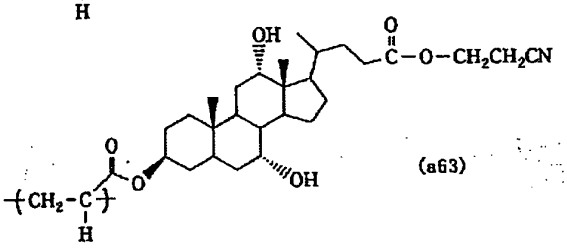
【００８４】
【化２７】

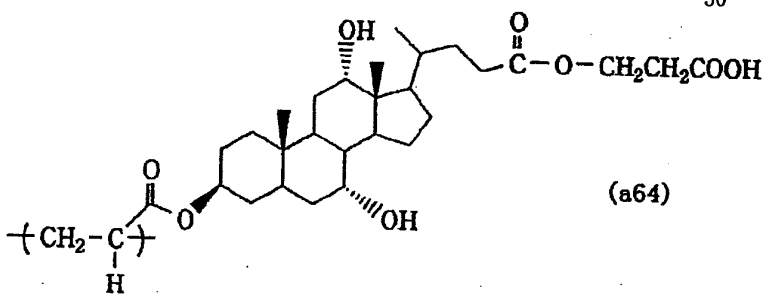
【００８５】
【化２８】


(a60)

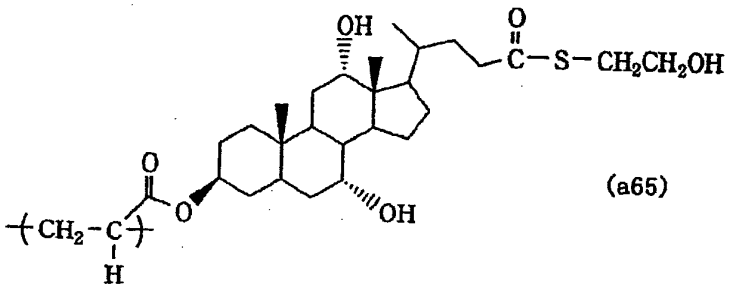

(a61)


(a62)

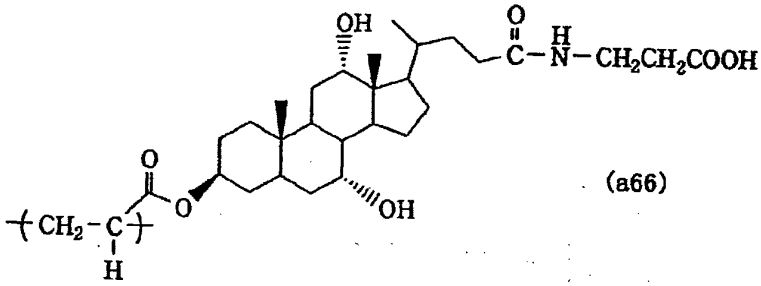

(a63)



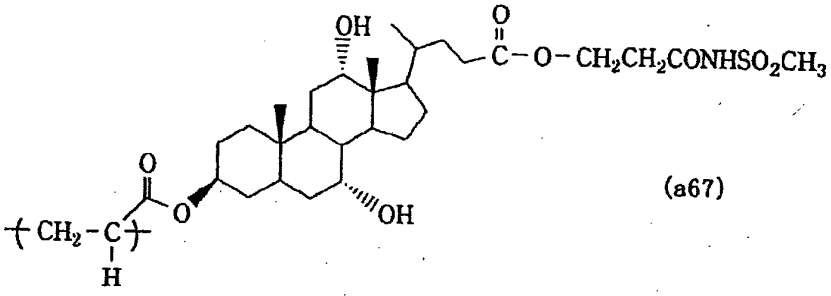
(a64)



(a65)



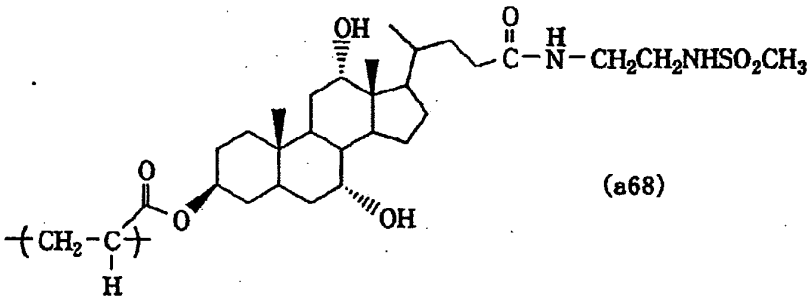
(a66)



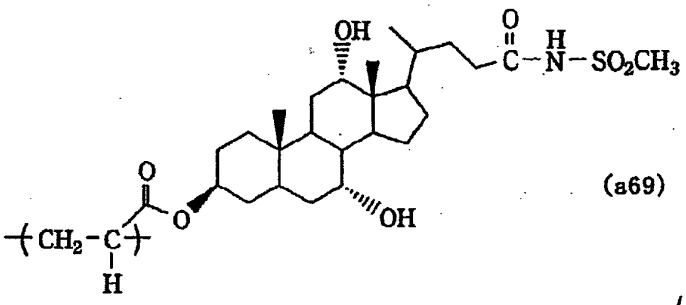
(a67)

【００８６】

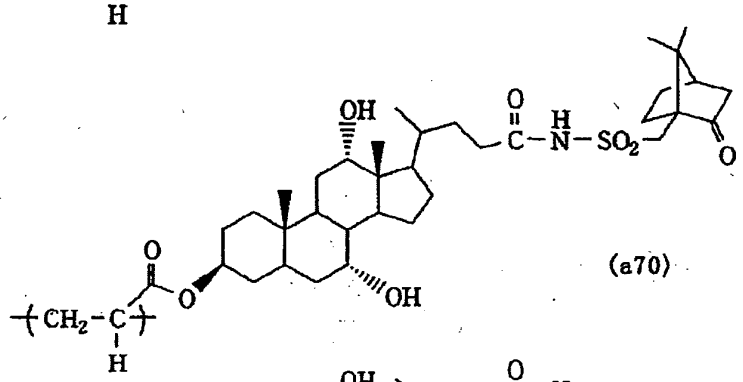
【化２９】



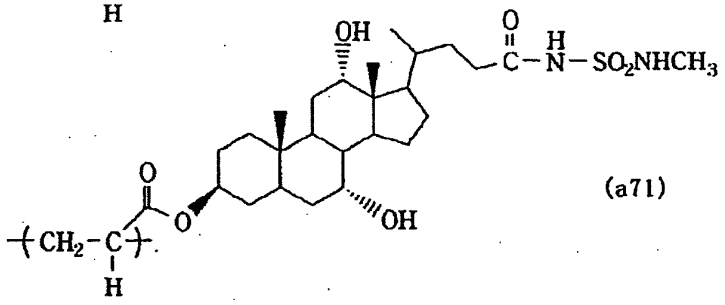
(a68)



(a69)

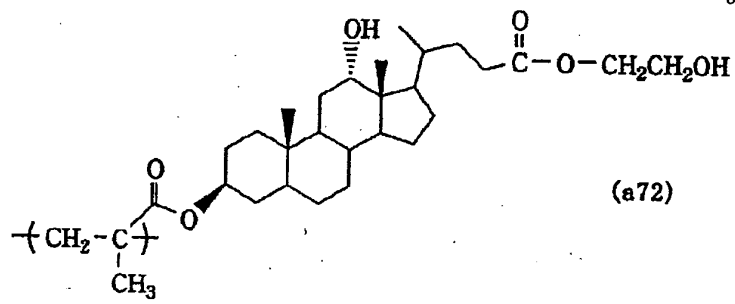


(a70)

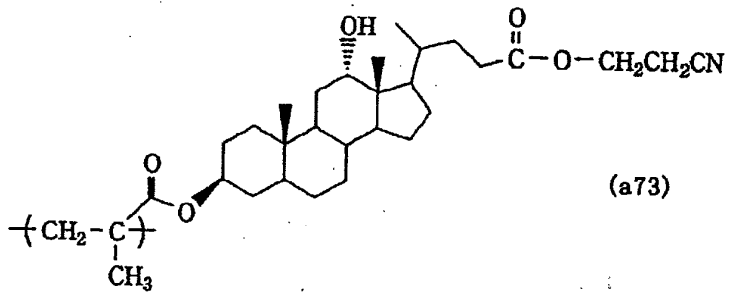


(a71)

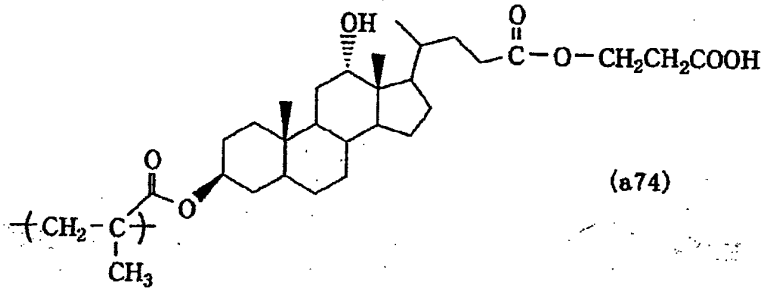
【００８７】　　【化３０】



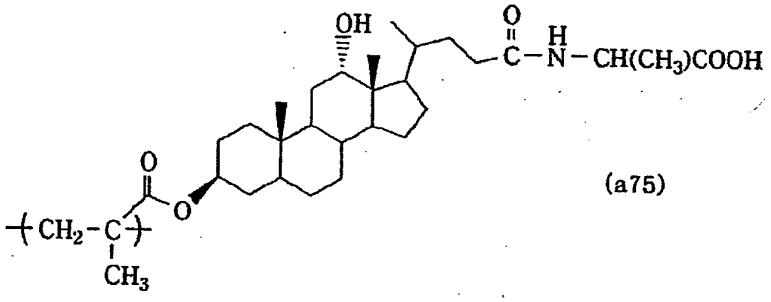
(a72)



(a73)



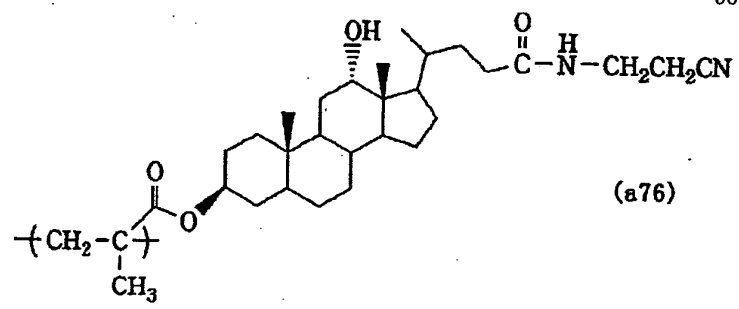
(a74)



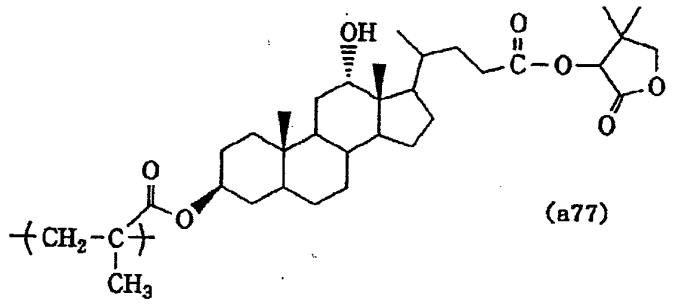
(a75)

【００８８】

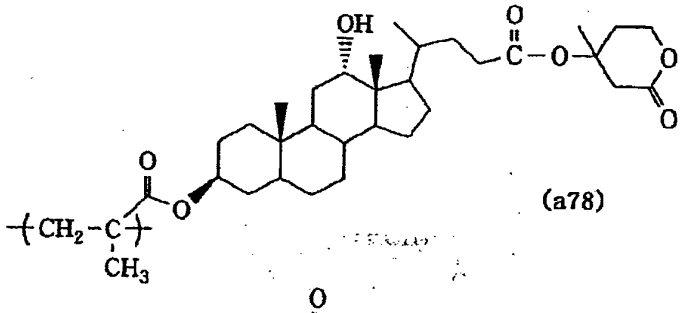
【化３１】



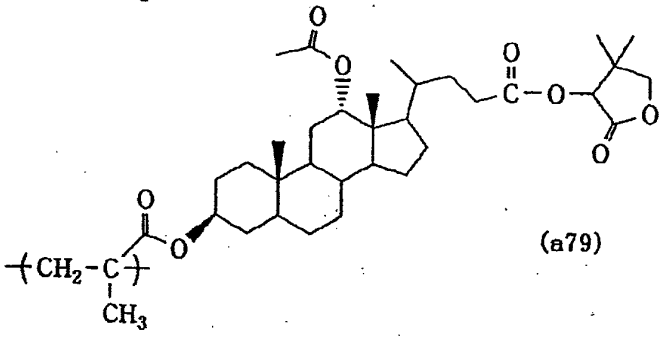
(a76)



(a77)



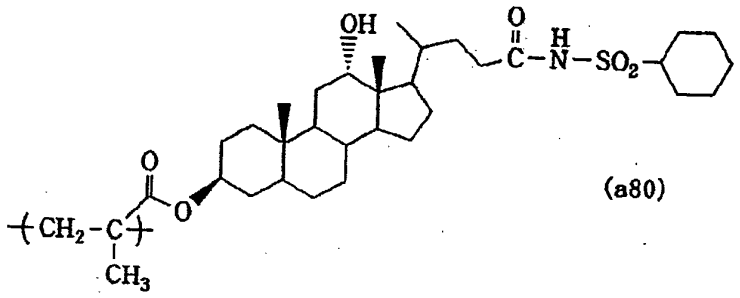
(a78)



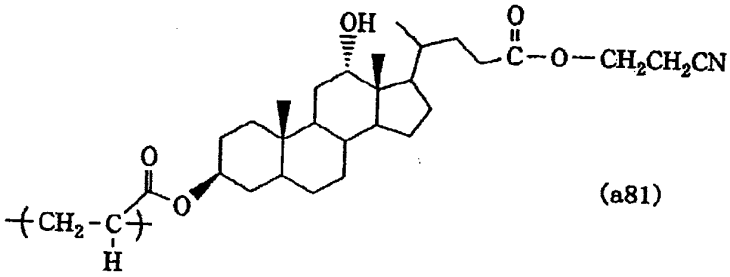
(a79)

【００８９】

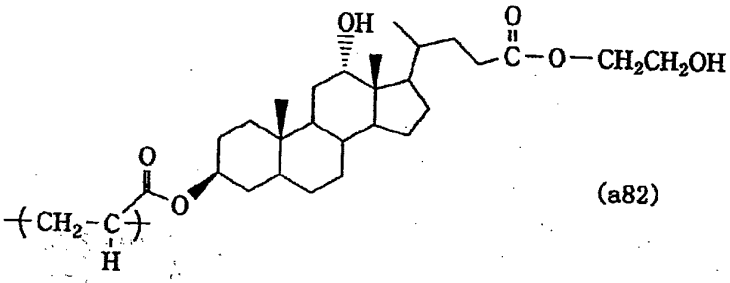
【化３２】



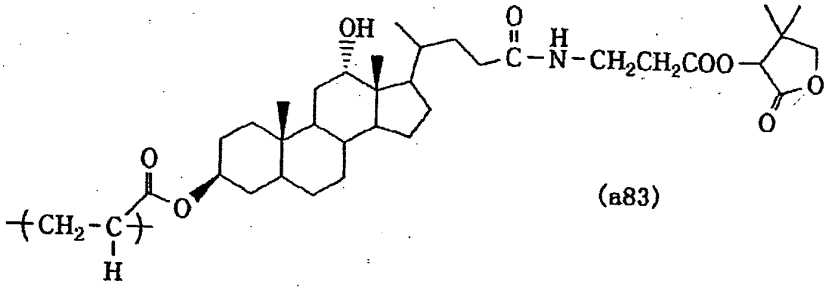
(a80)



(a81)



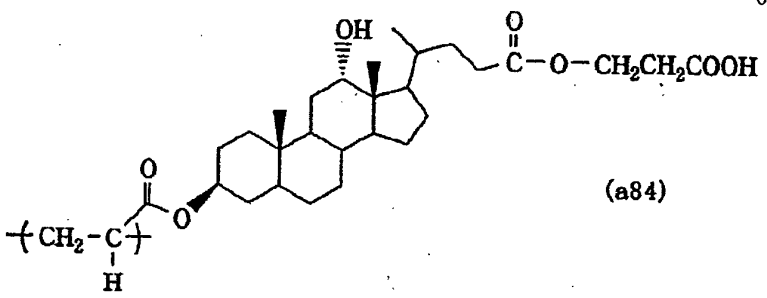
(a82)



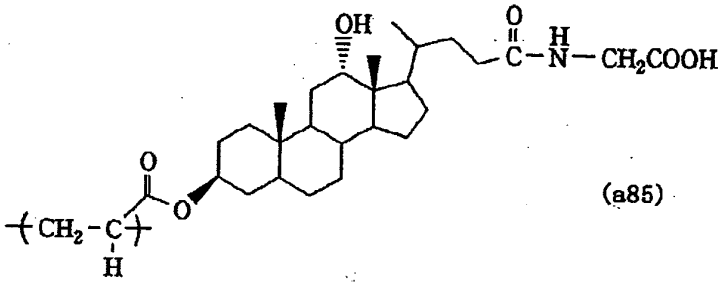
(a83)

【００９０】

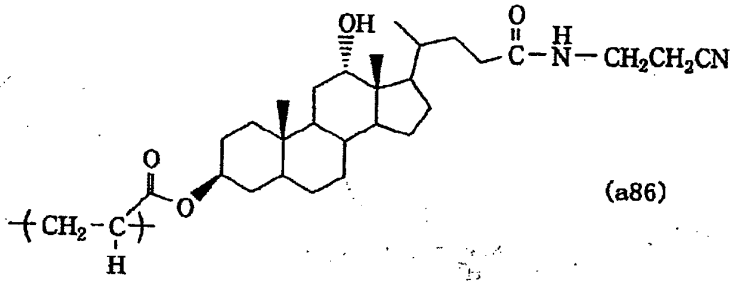
【化３３】



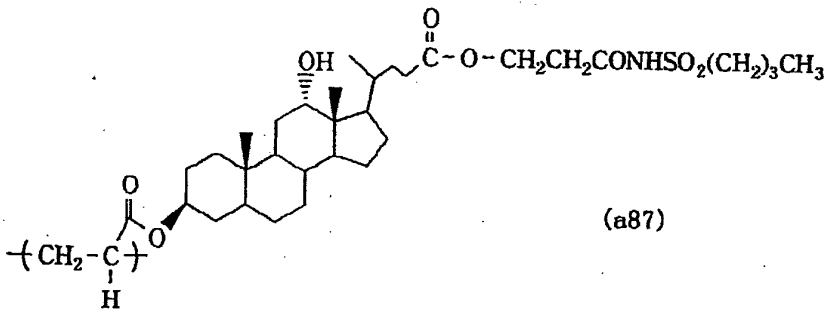
(a84)



(a85)



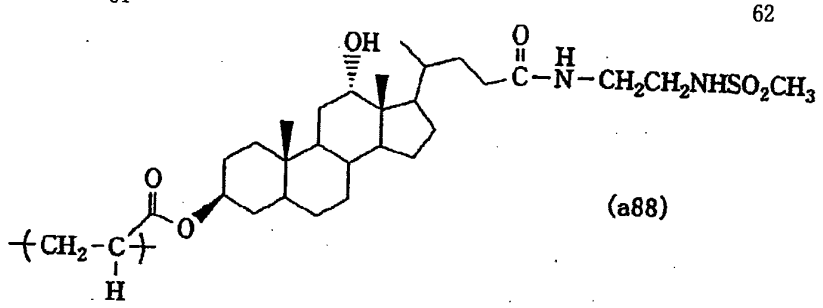
(a86)



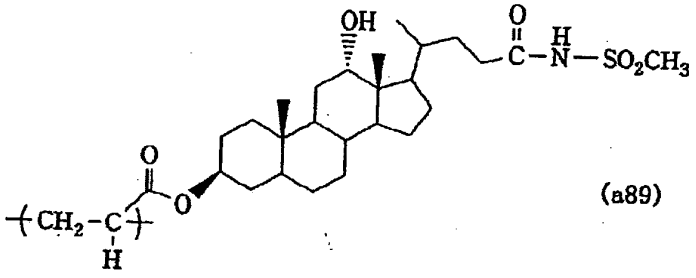
(a87)

【００９１】

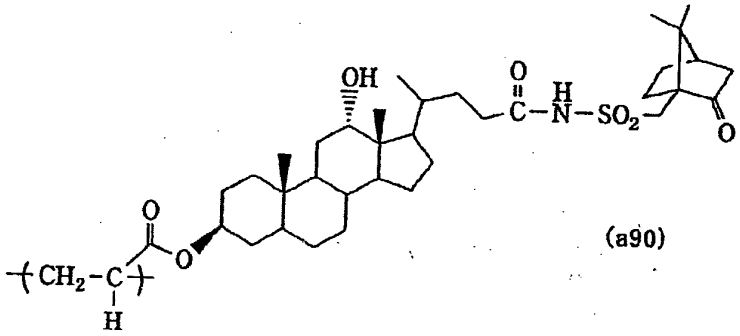
【化３４】



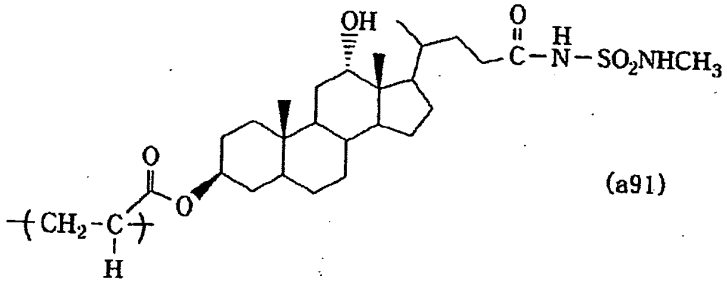
(a88)



(a89)



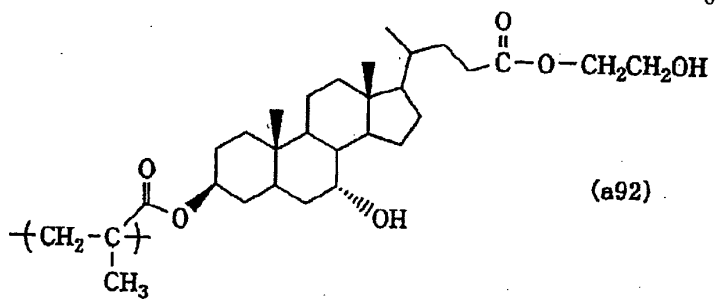
(a90)



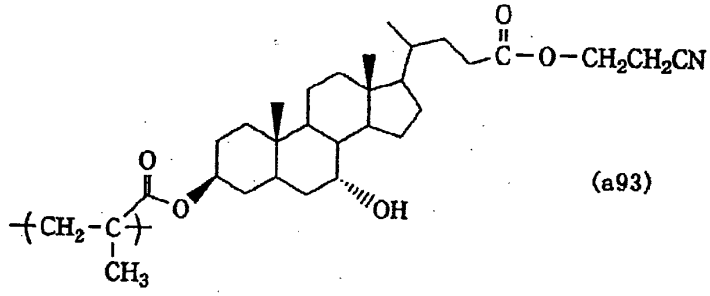
(a91)

【００９２】

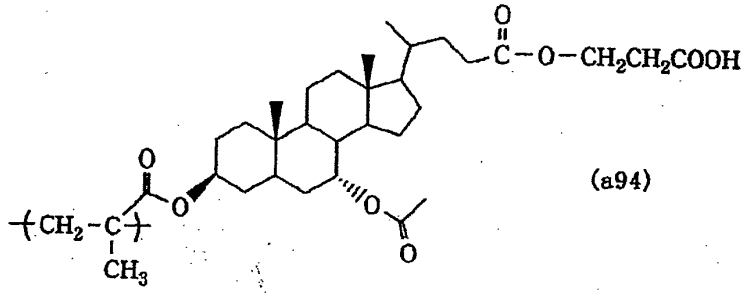
【化３５】



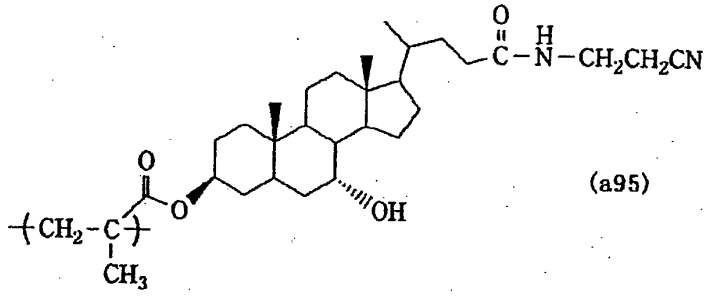
(a92)



(a93)



(a94)

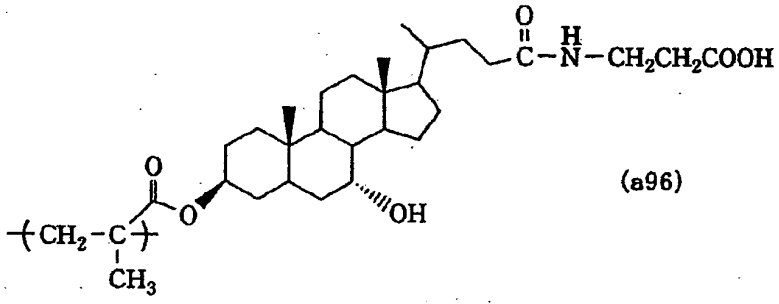


(a95)

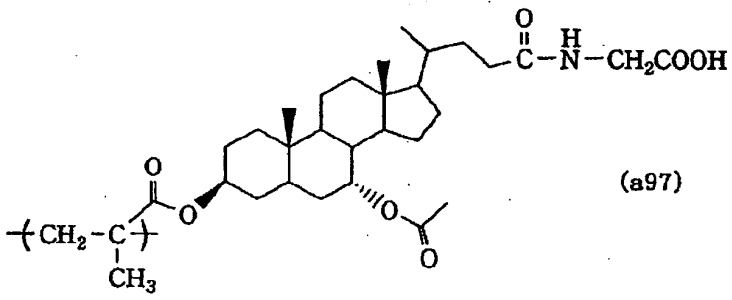
【００９３】

【化３６】

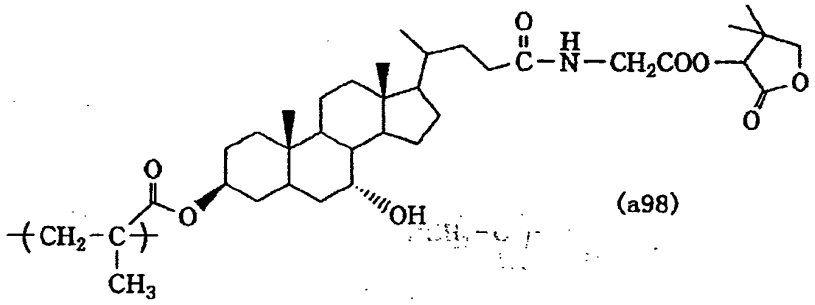
65　　66



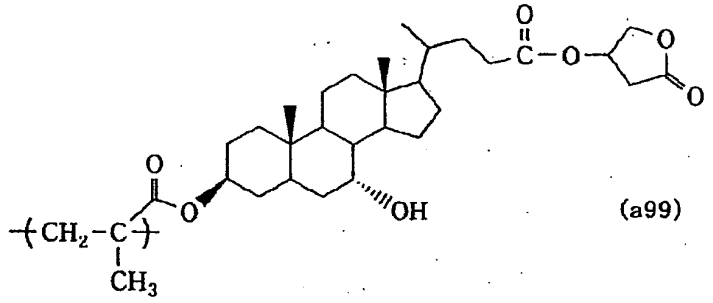
(a96)



(a97)



(a98)

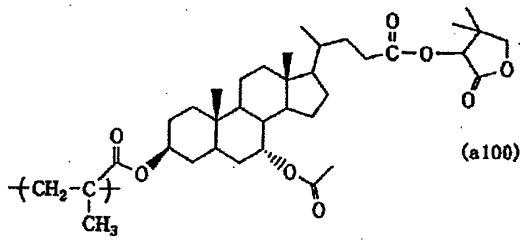


(a99)

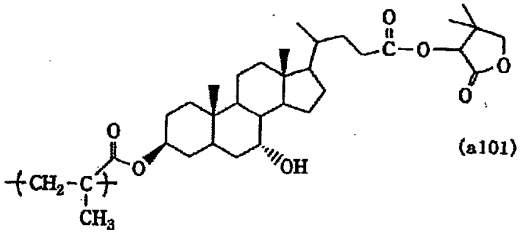
【００９４】
【化３７】

【００９５】

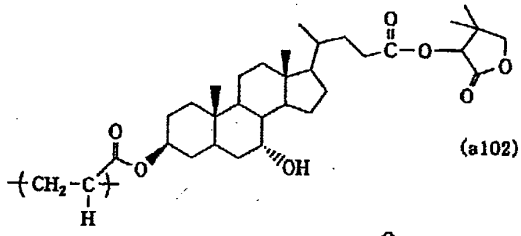
【化３８】



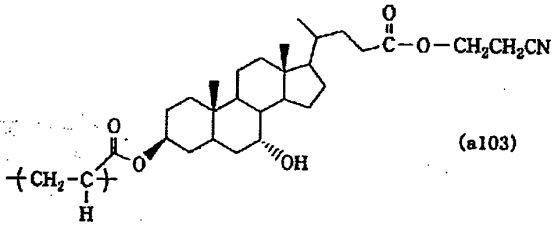
(a100)



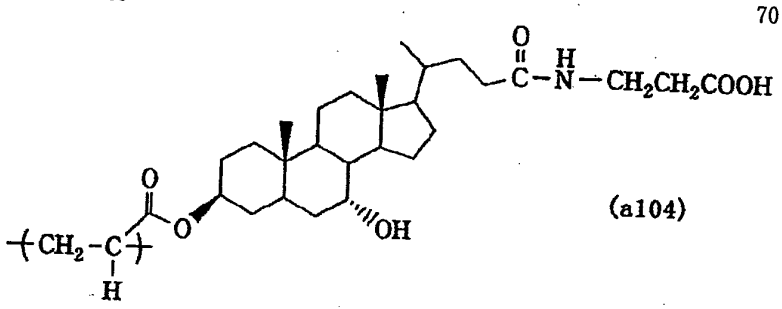
(a101)



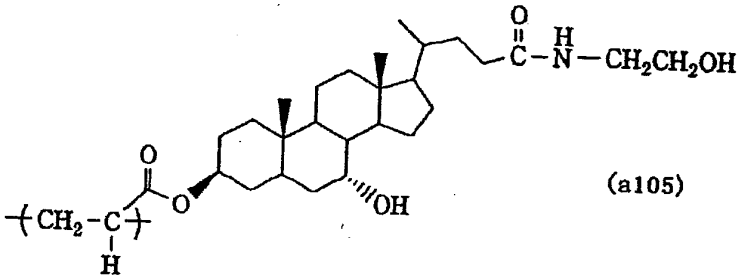
(a102)



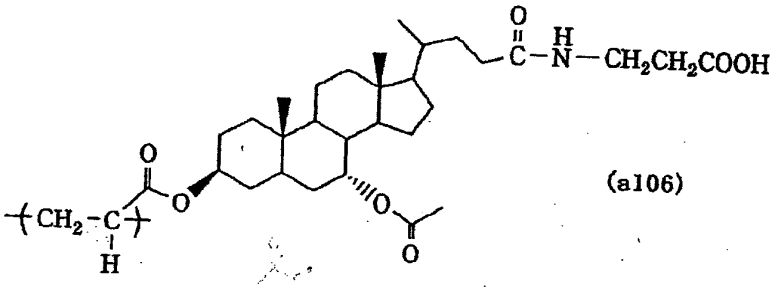
(a103)



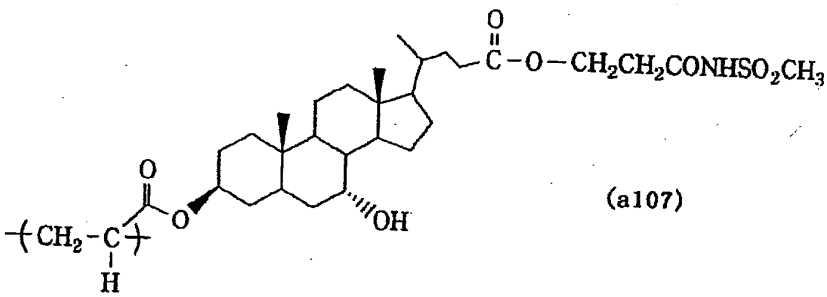
(a104)



(a105)



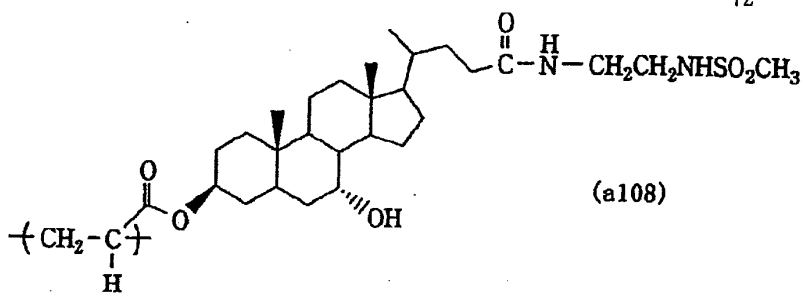
(a106)



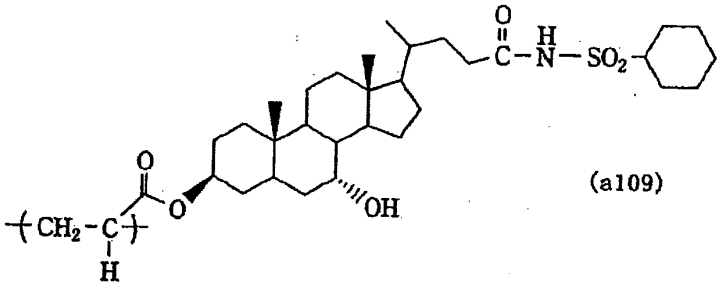
(a107)

【００９６】

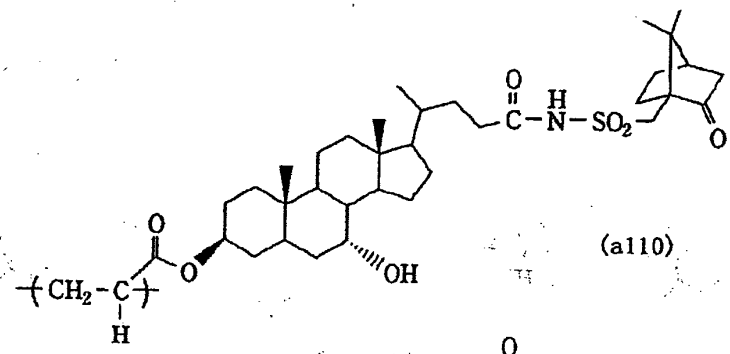
【化３９】



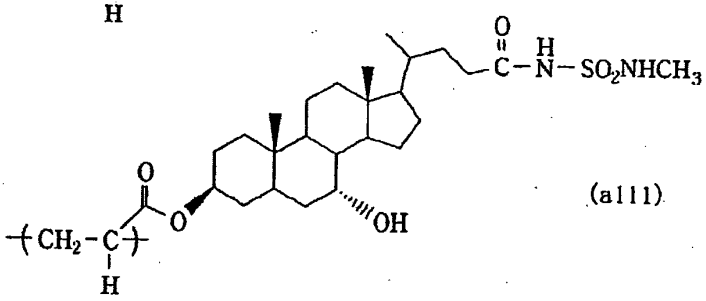
(a108)



(a109)



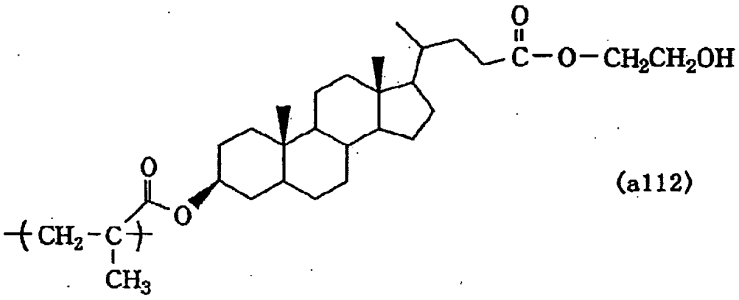
(a110)



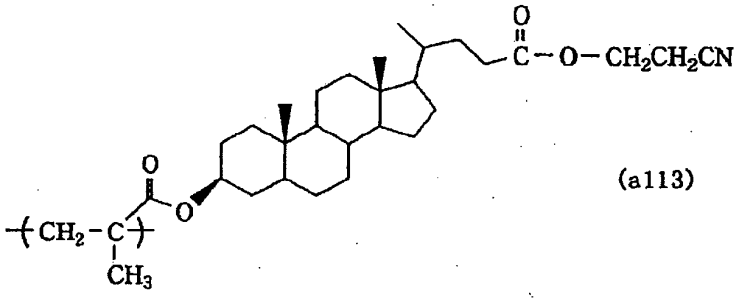
(a111)

【００９７】

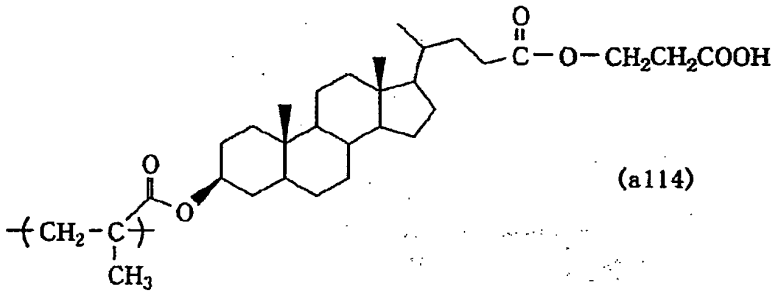
【化４０】



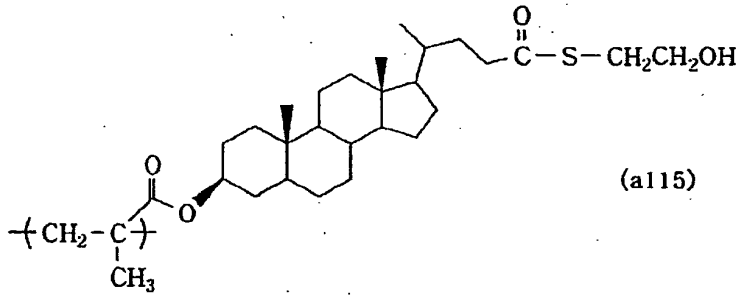
(a112)



(a113)



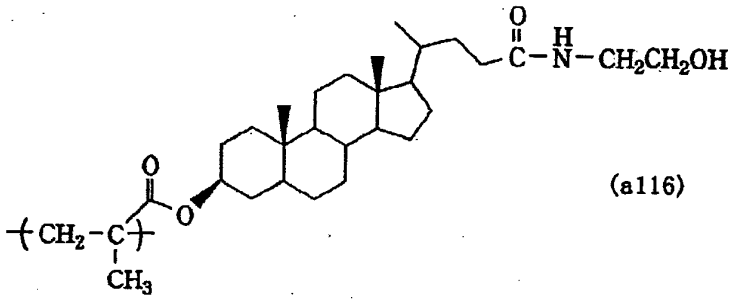
(a114)



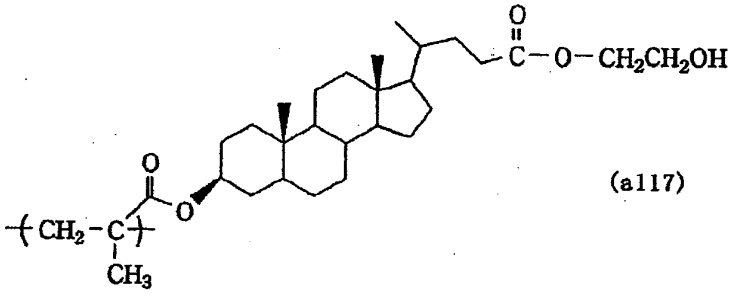
(a115)

【００９８】

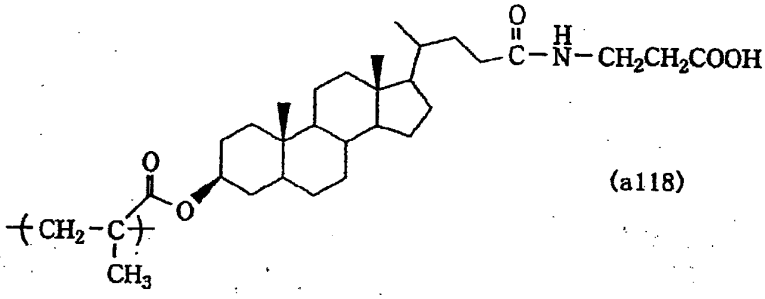
【化４１】



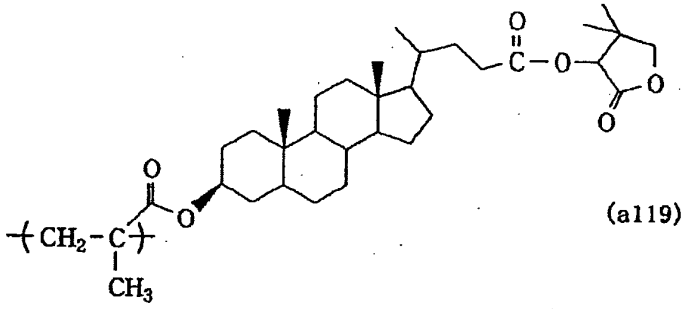
(a116)



(a117)



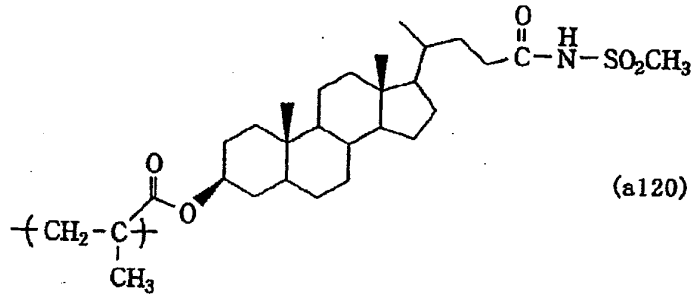
(a118)



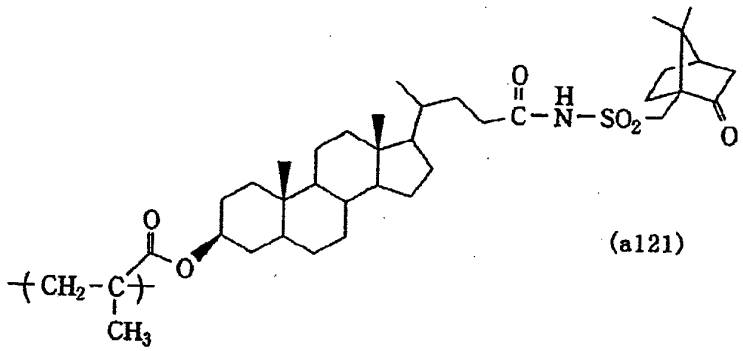
(a119)

【００９９】

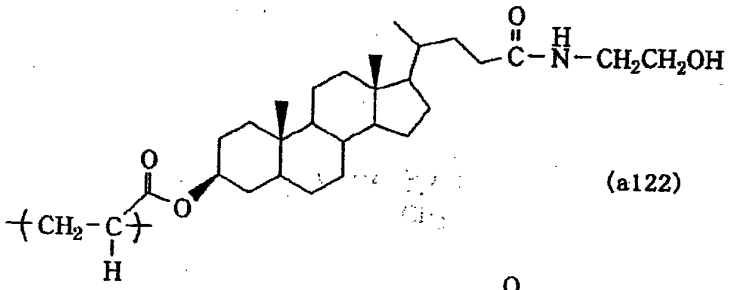
【化４２】



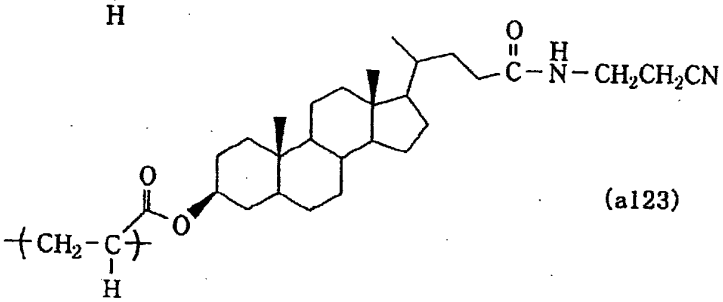
(a120)



(a121)



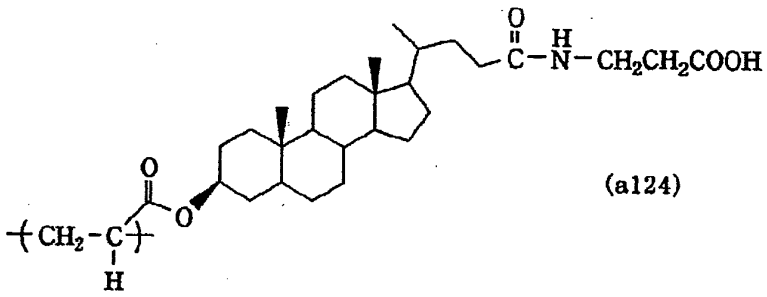
(a122)



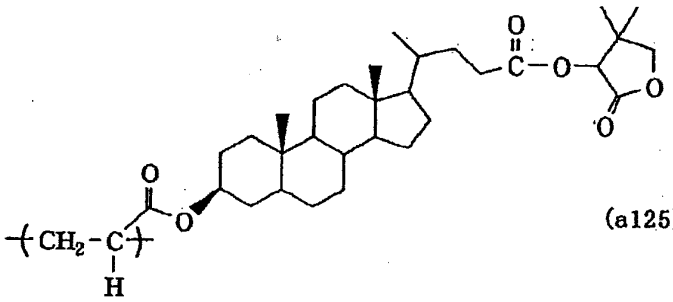
(a123)

【０１００】

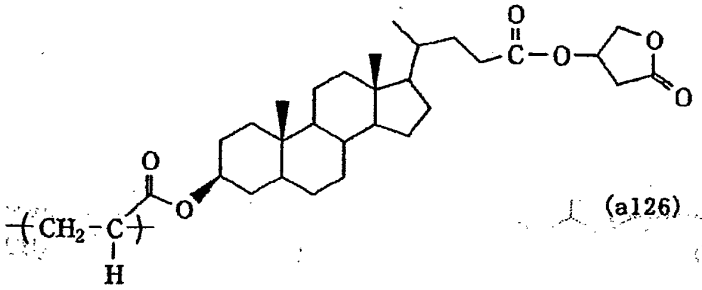
【化４３】



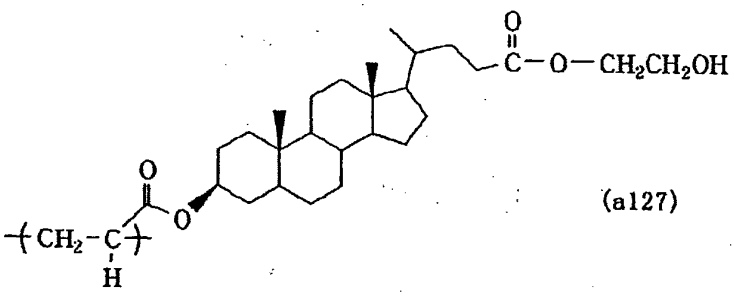
(a124)



(a125)



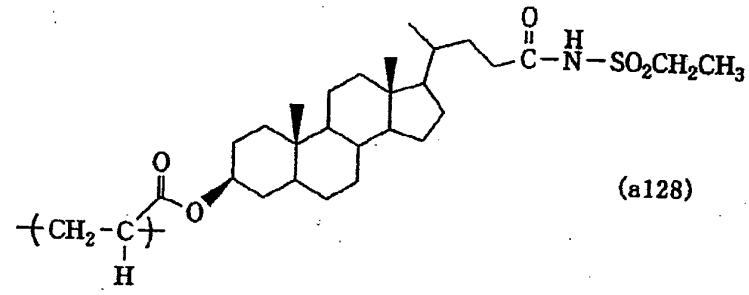
(a126)



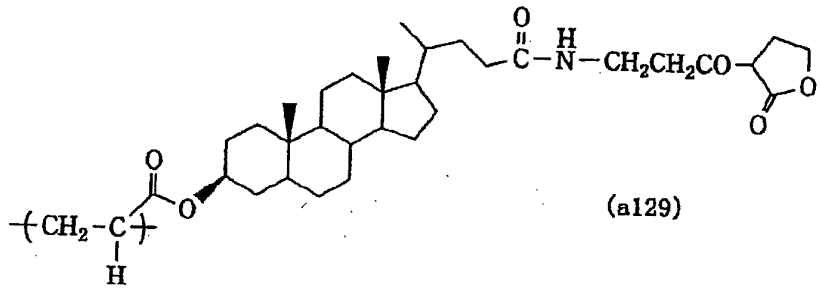
(a127)

【０１０１】

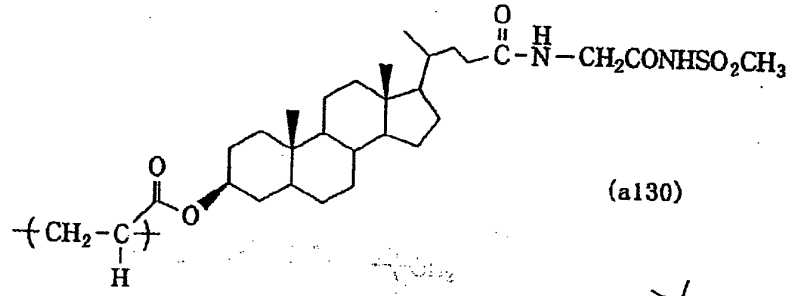
【化４４】



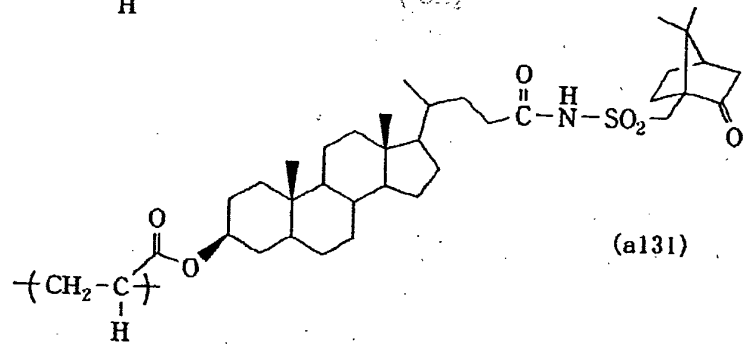
(a128)



(a129)



(a130)



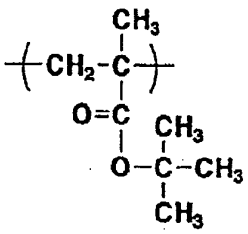
(a131)

【０１０２】以下に、酸分解性基を有する繰り返し単位として、一般式（ａVII)～（ａXI）で表される繰り返し構造単位の具体例（b1）～（b42)及び具体例（ｂ-43）～（ｂ-122）を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

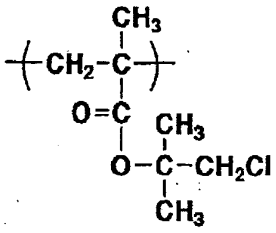
【０１０３】

【化４５】

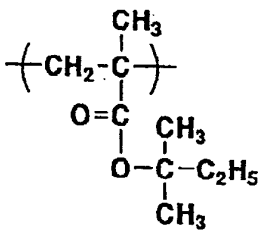
83



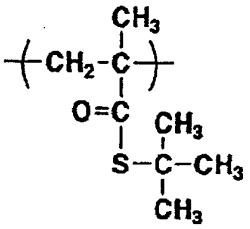
(b1)



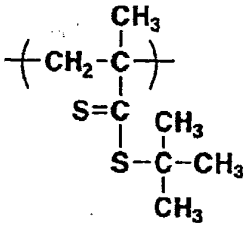
(b2)



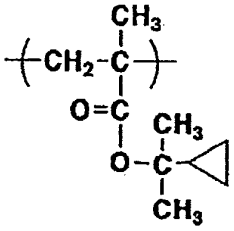
(b3)



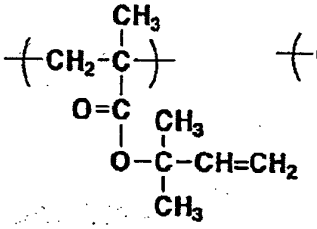
(b4)



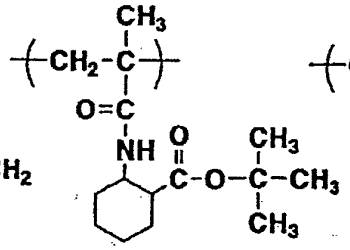
(b5)



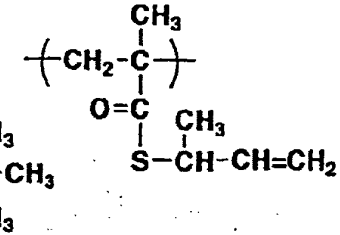
(b6)



(b7)



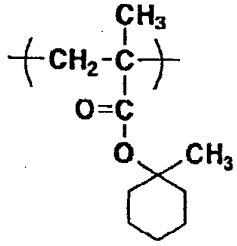
(b8)

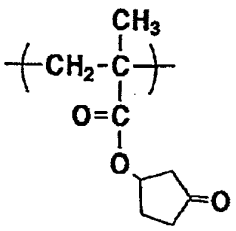


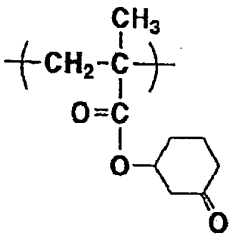
(b9)

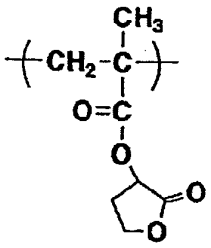
【０１０４】

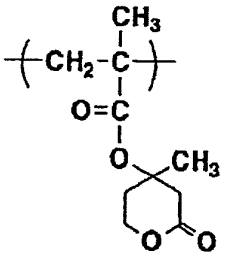
【化４６】

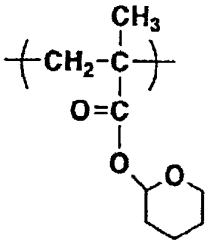

(b10)

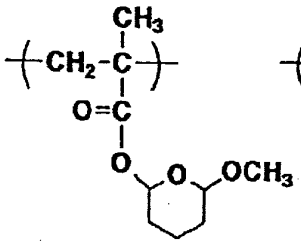

(b11)

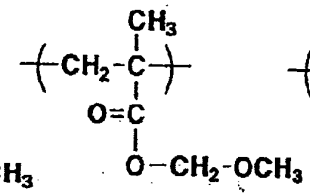

(b12)

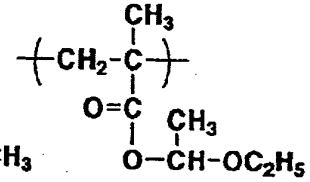

(b13)


(b14)


(b15)

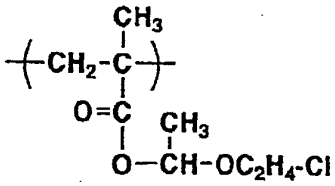

(b16)


(b17)

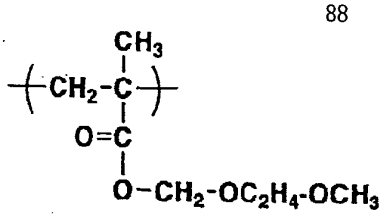

(b18)

【０１０５】

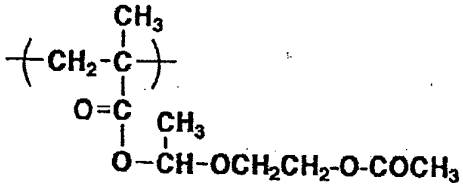
【化４７】



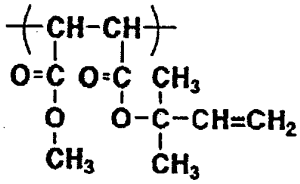
(b19)



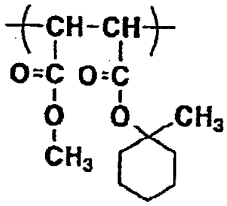
(b20)



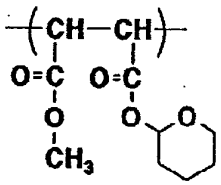
(b21)



(b22)



(b23)

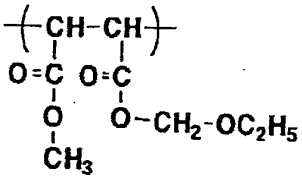


(b24)

【０１０６】

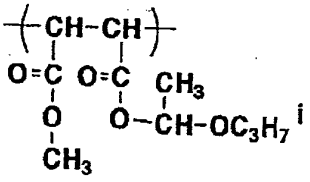
【化４８】

89

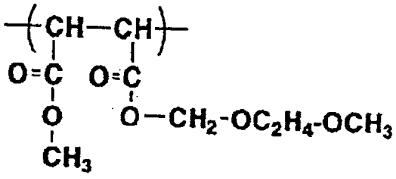


(b25)

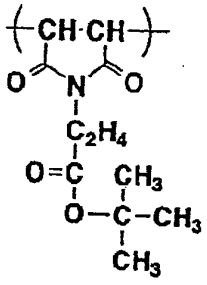
90



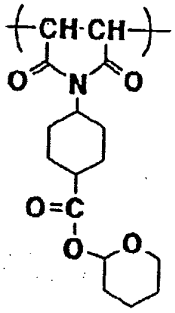
(b26)



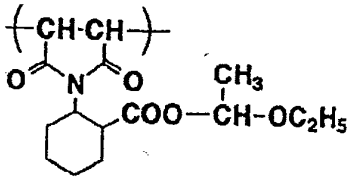
(b27)



(b28)



(b29)

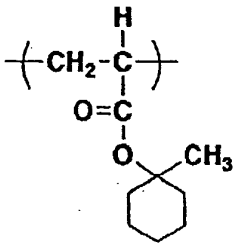


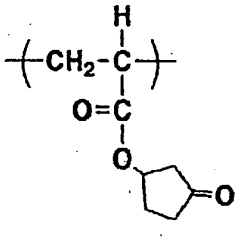
(b30)

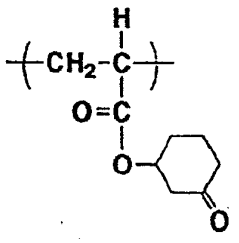
【０１０７】

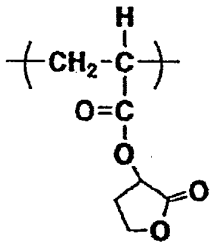
【化４９】

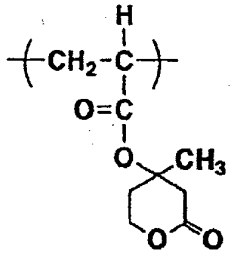
91　　92

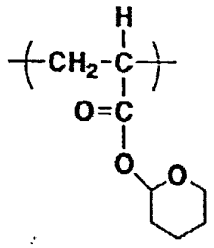

(b31)

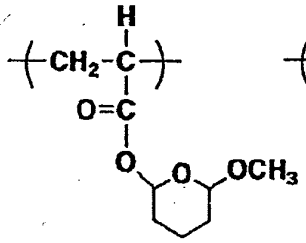

(b32)

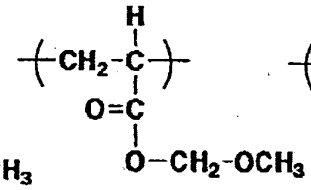

(b33)

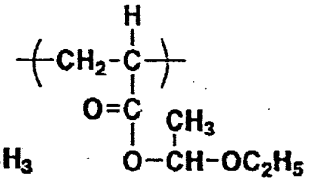

(b34)


(b35)


(b36)

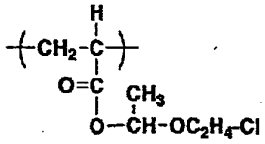

(b37)

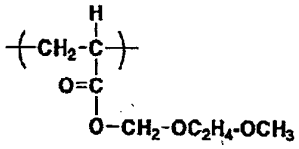

(b38)

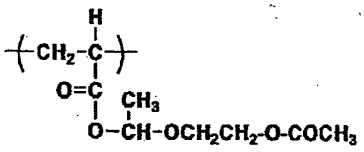

(b39)

【０１０８】

【化５０】

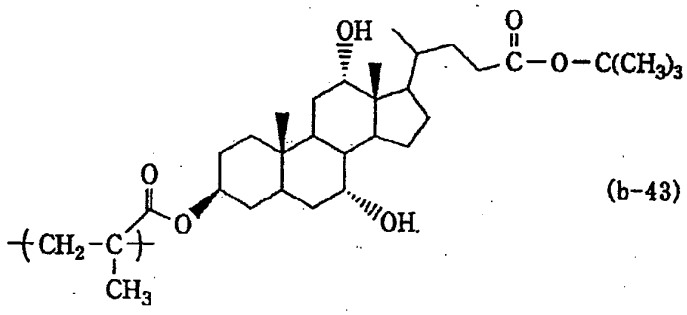

(b40)


(b41)

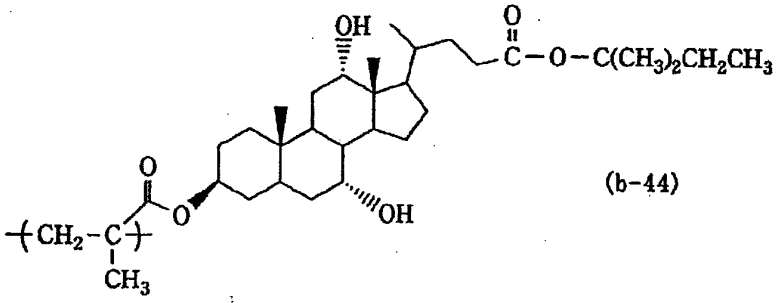

(b42)

【０１０９】

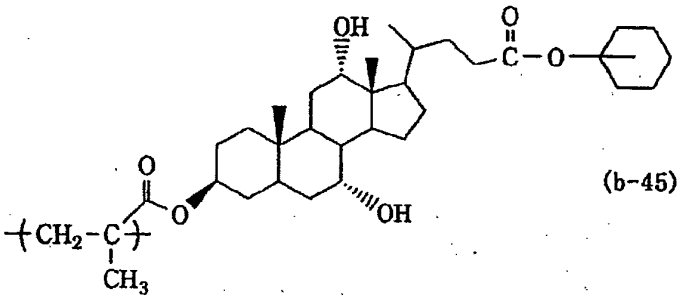
【化５１】



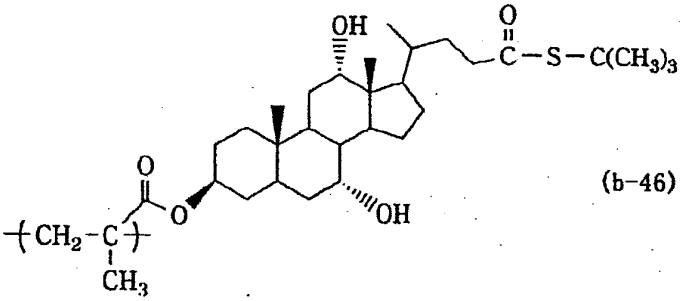
(b-43)



(b-44)



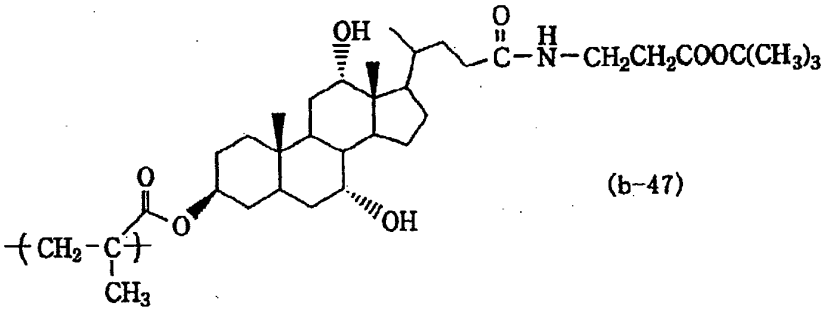
(b-45)



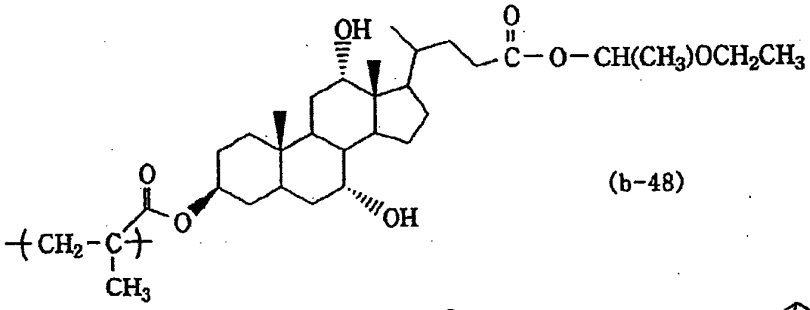
(b-46)

【０１１０】

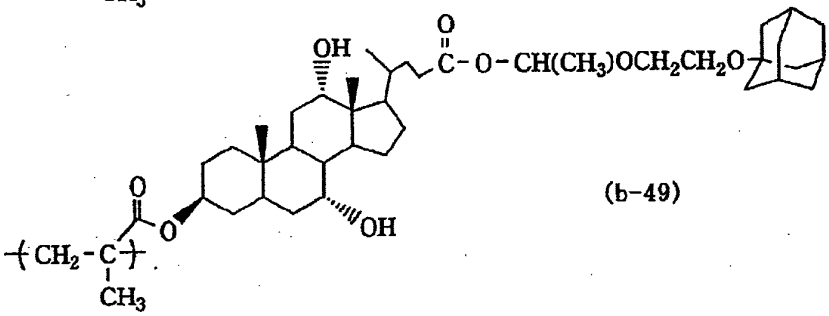
【化５２】



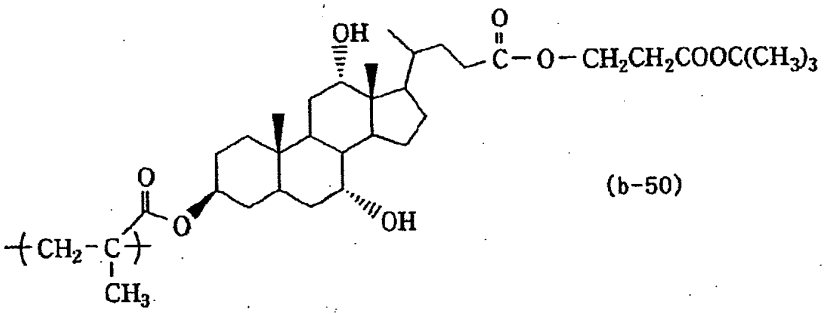
(b-47)



(b-48)



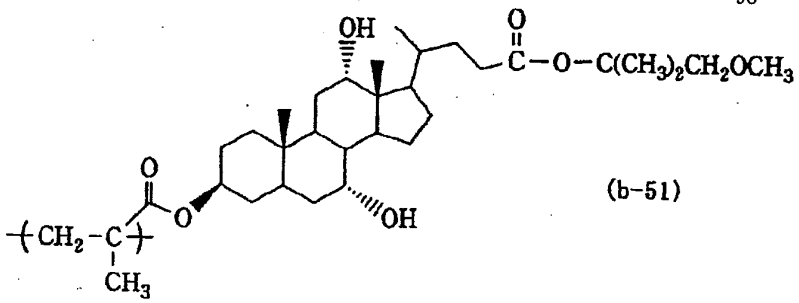
(b-49)



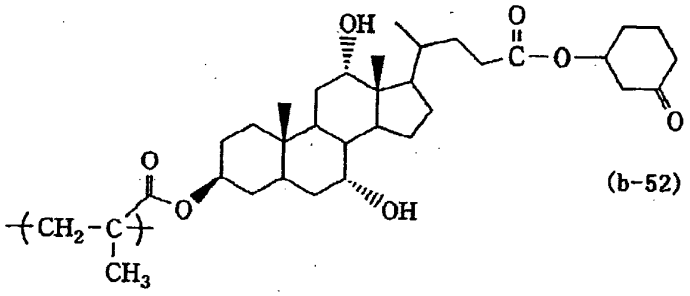
(b-50)

【０１１１】

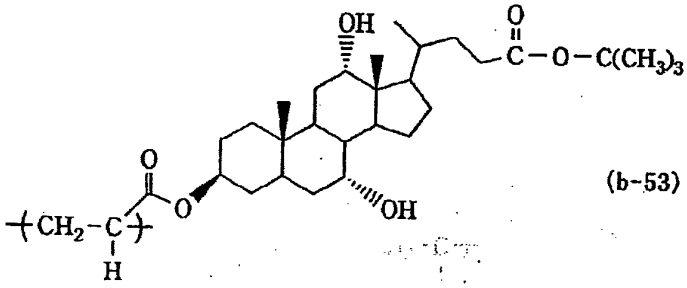
【化５３】



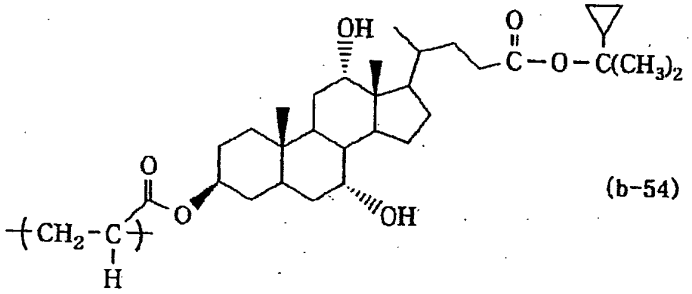
(b-51)



(b-52)



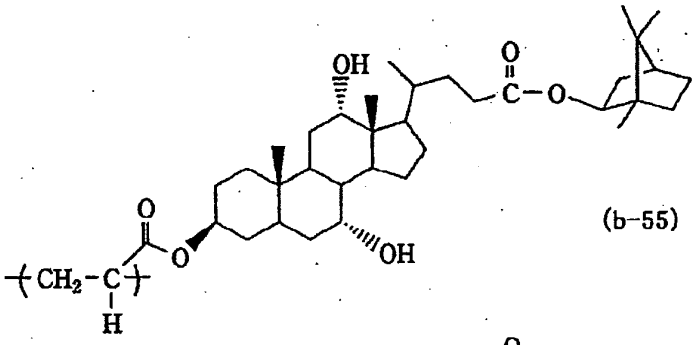
(b-53)



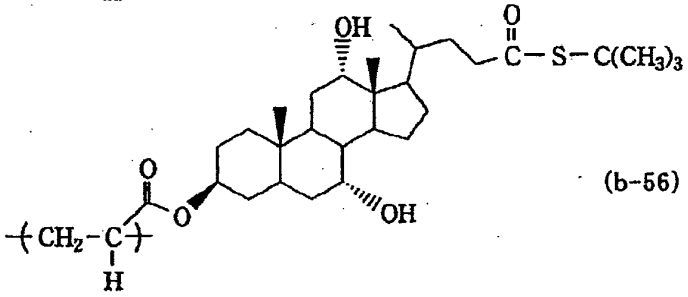
(b-54)

【０１１２】

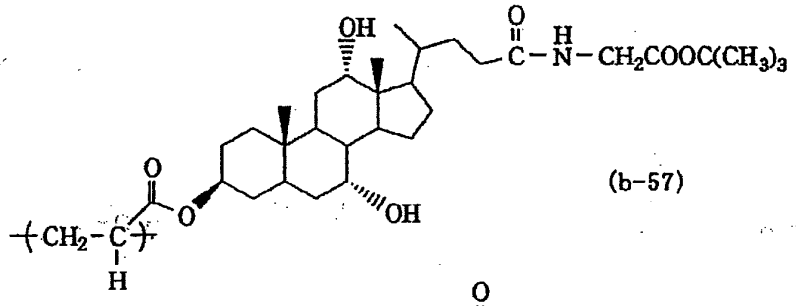
【化５４】



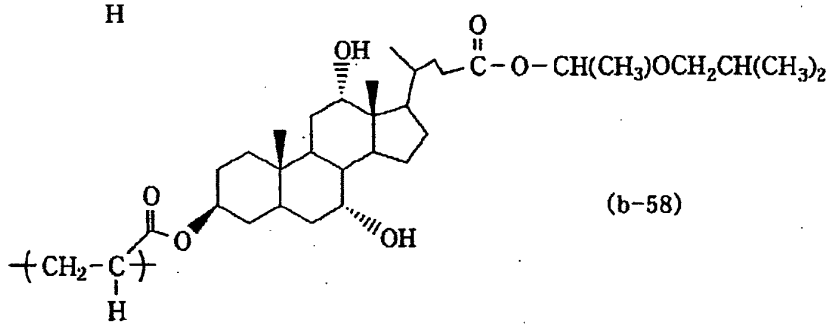
(b-55)



(b-56)



(b-57)

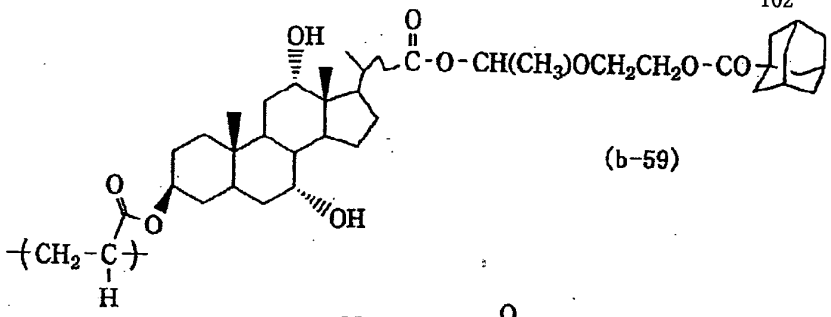


(b-58)

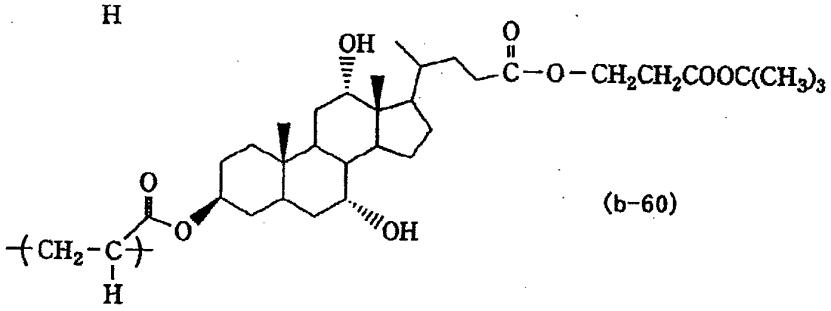
【０１１３】

【化５５】

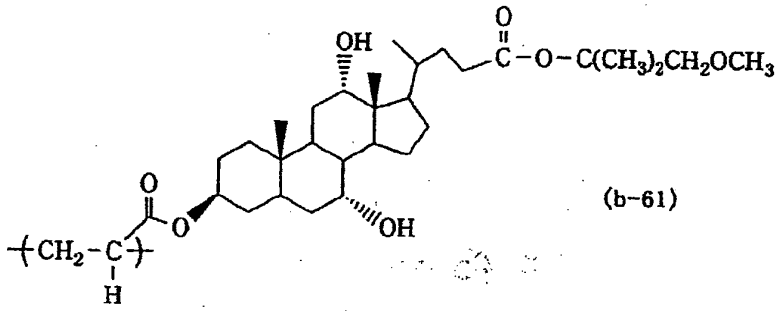
101　　102



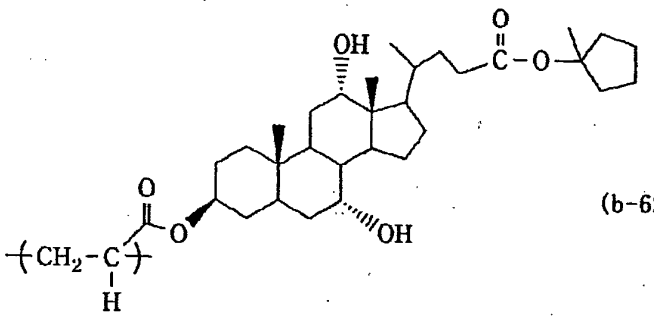
(b-59)



(b-60)



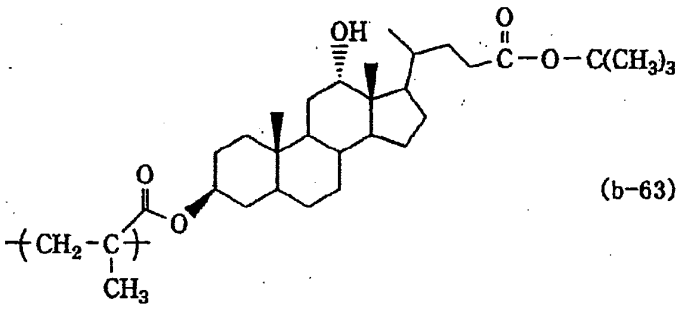
(b-61)



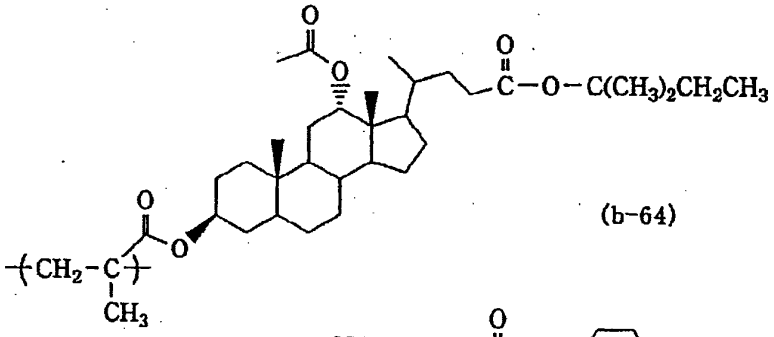
(b-62)

【０１１４】

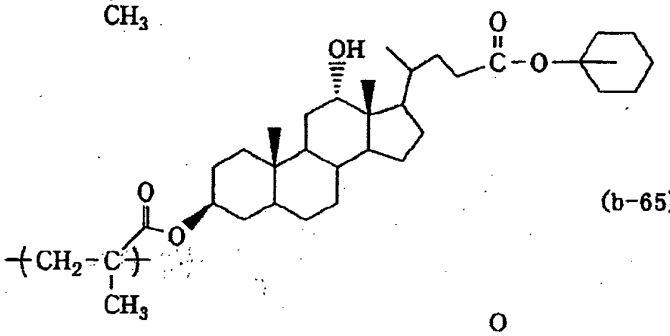
【化５６】



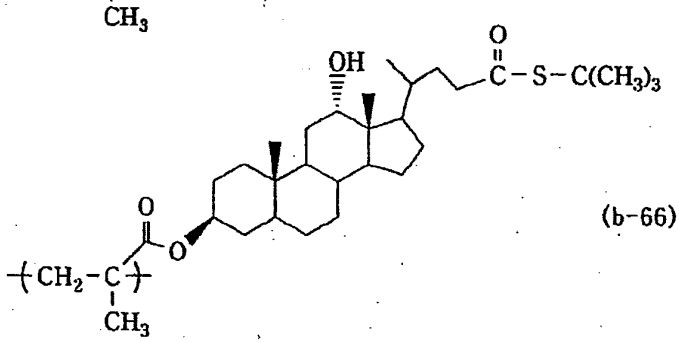
(b-63)



(b-64)



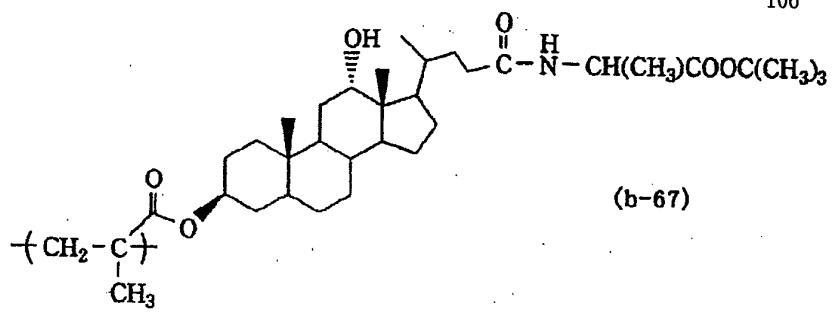
(b-65)



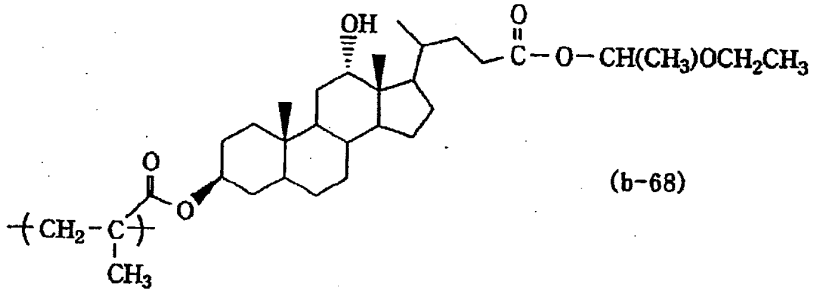
(b-66)

【０１１５】

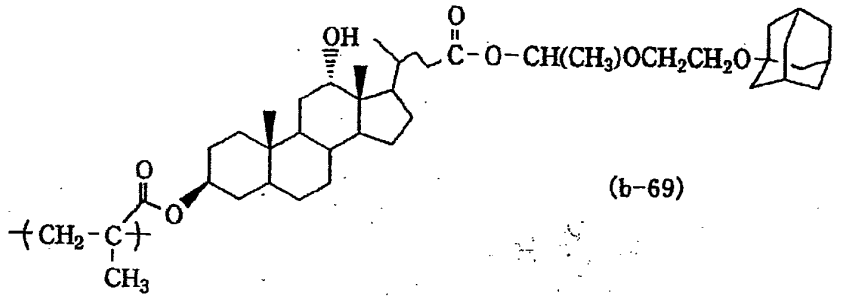
【化５７】



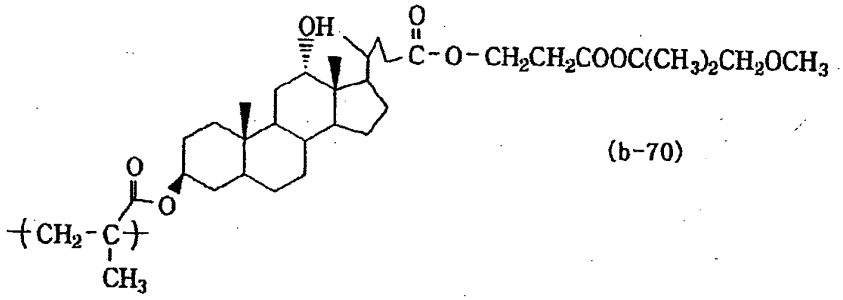
(b-67)



(b-68)



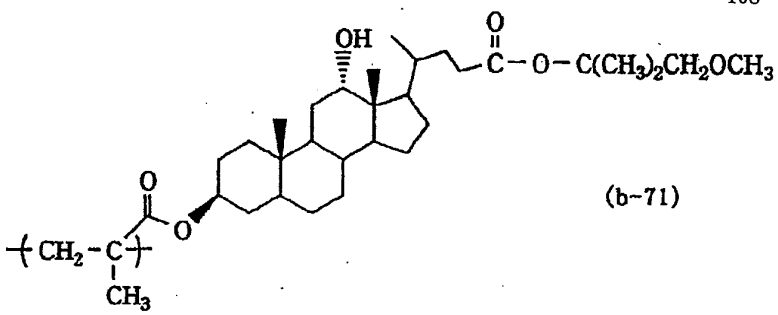
(b-69)



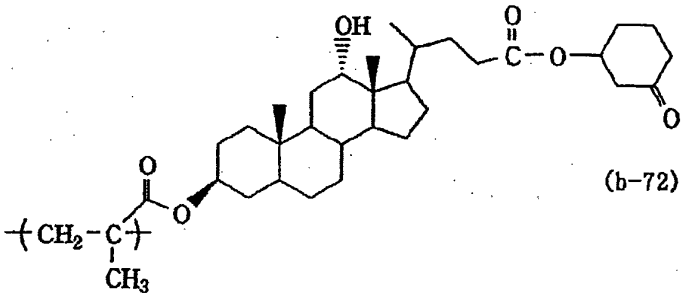
(b-70)

【０１１６】

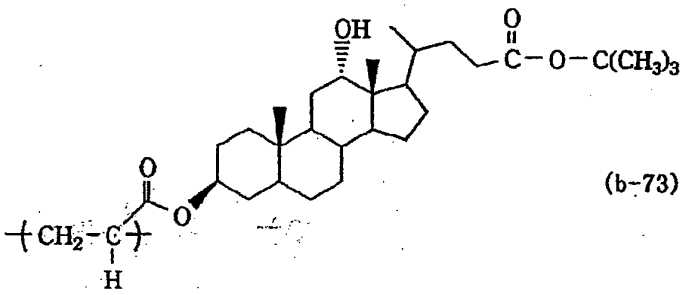
【化５８】



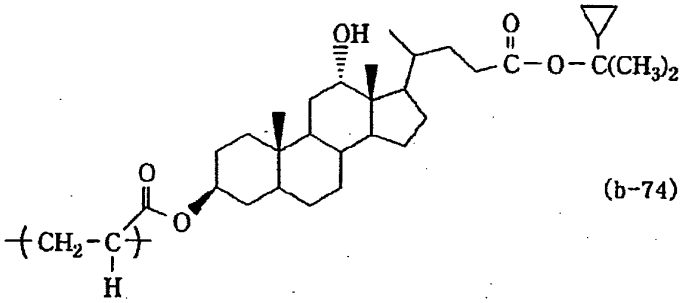
(b-71)



(b-72)



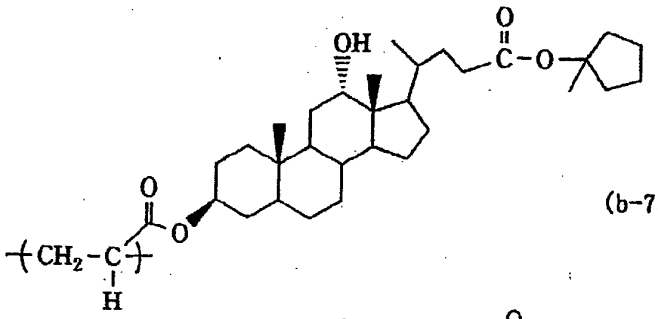
(b-73)



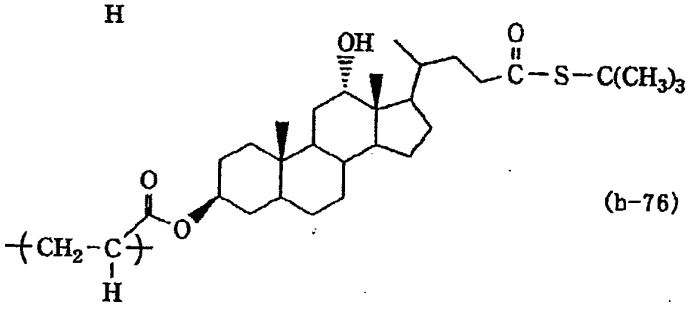
(b-74)

【０１１７】

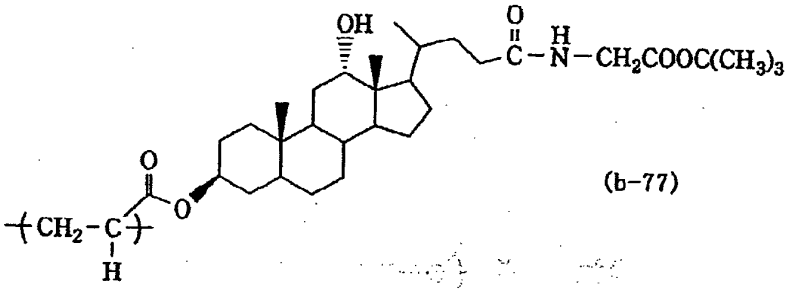
【化５９】



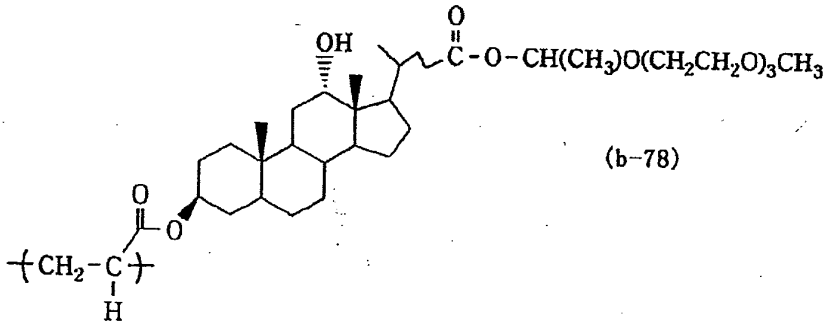
(b-75)



(b-76)



(b-77)

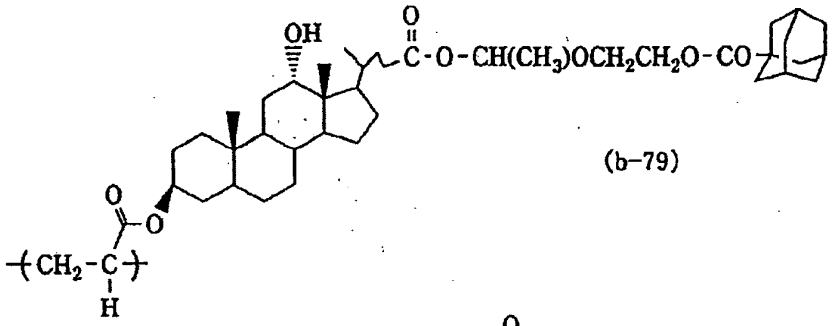


(b-78)

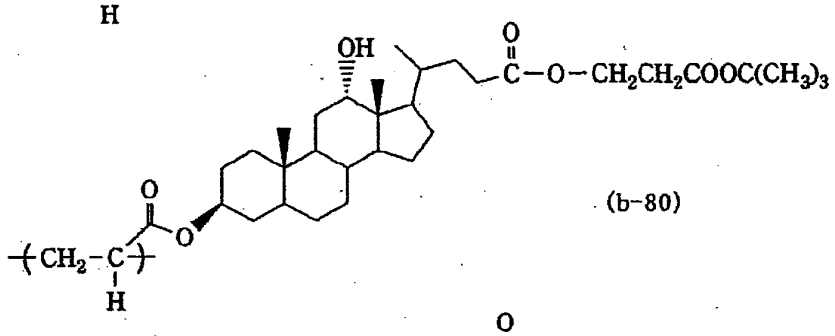
【0118】

【化60】

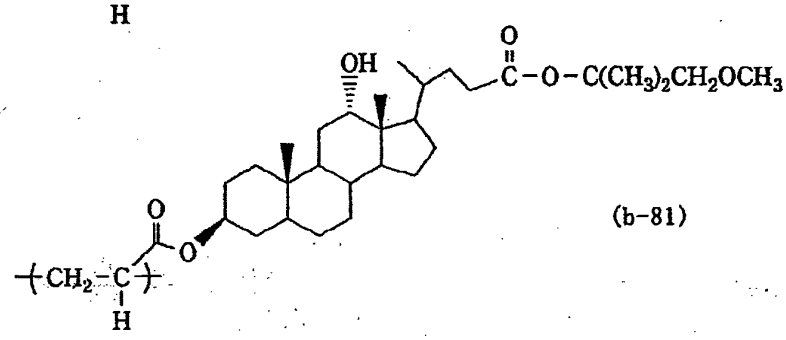
111　　112



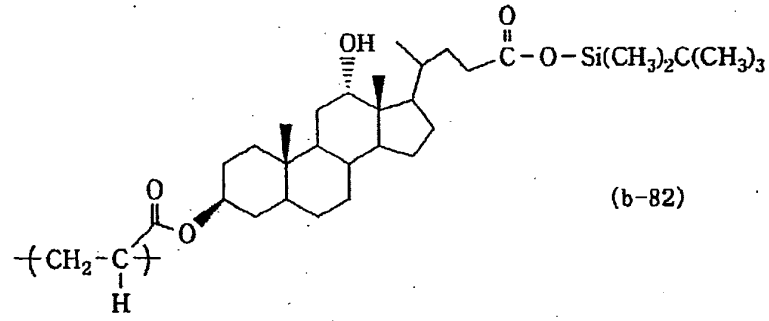
(b-79)



(b-80)



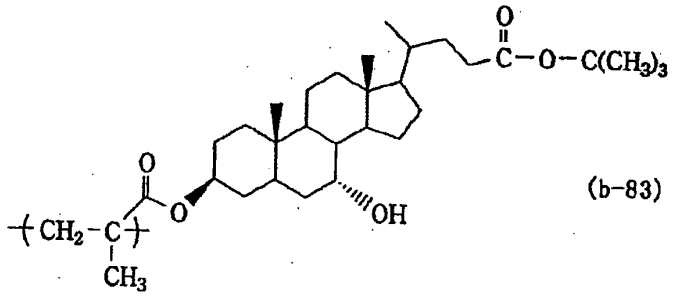
(b-81)



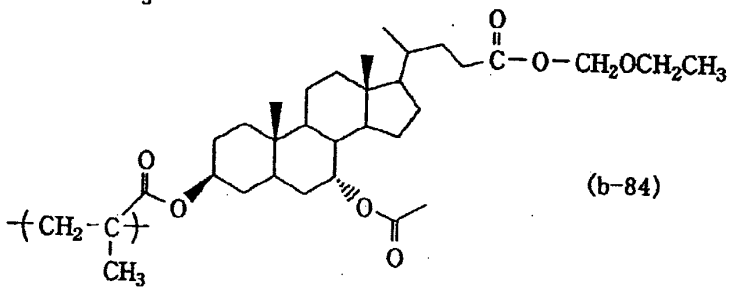
(b-82)

【0119】

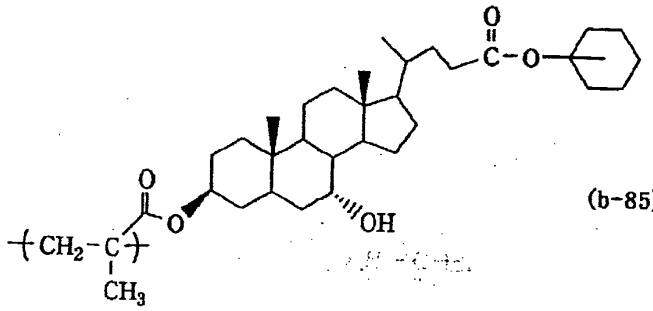
【化61】



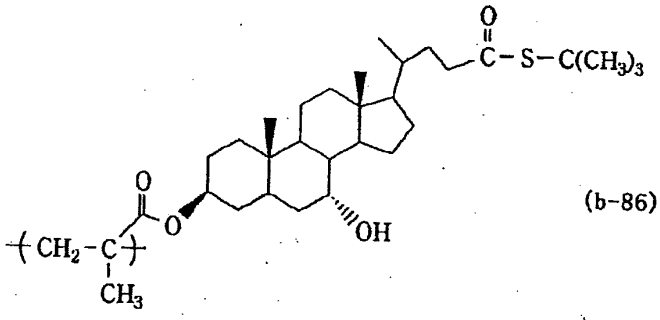
(b-83)



(b-84)



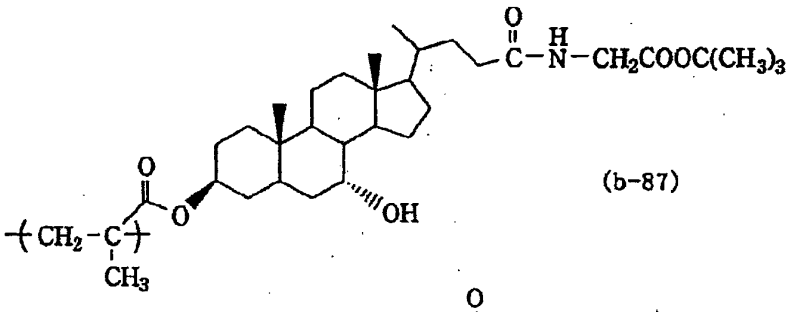
(b-85)



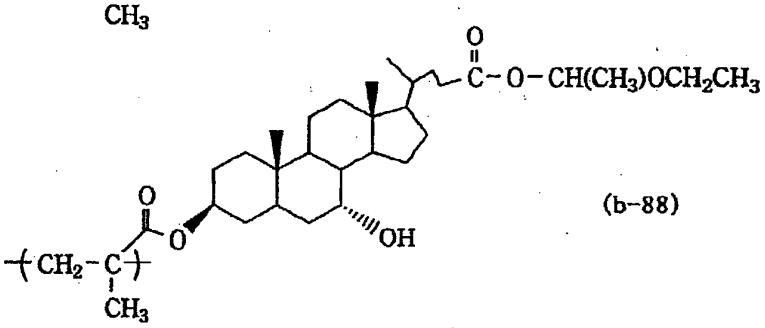
(b-86)

【０１２０】

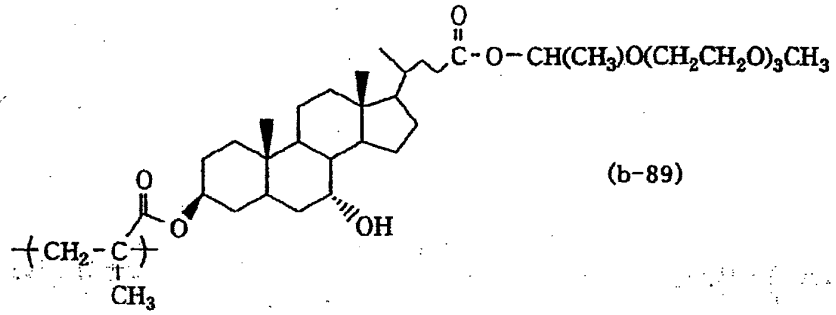
【化６２】



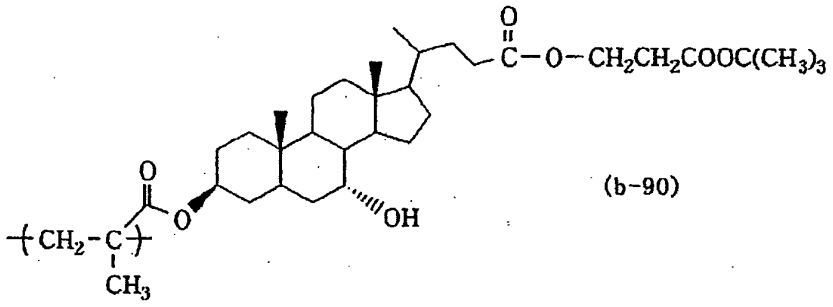
(b-87)



(b-88)



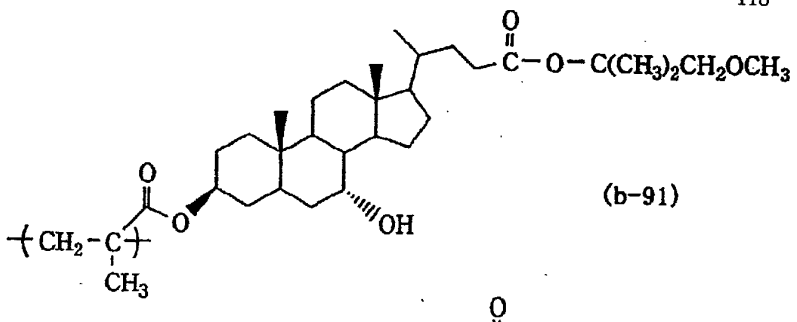
(b-89)



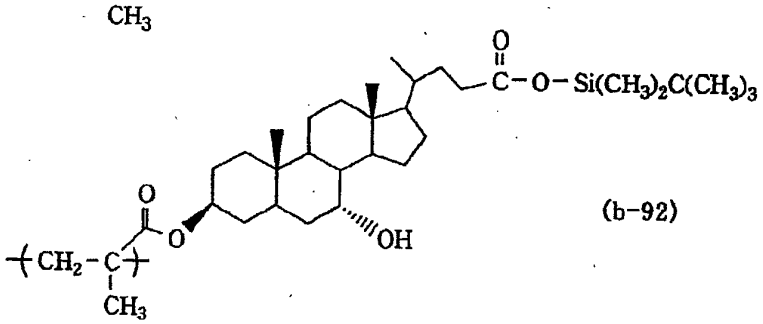
(b-90)

【０１２１】

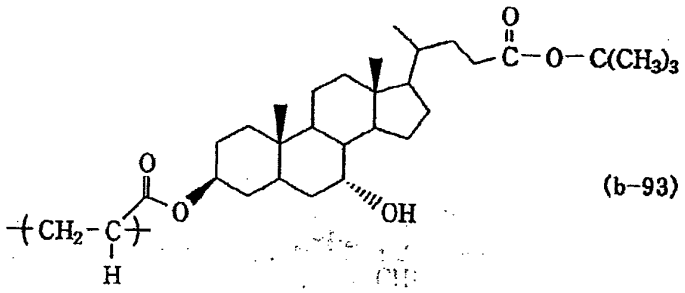
【化６３】



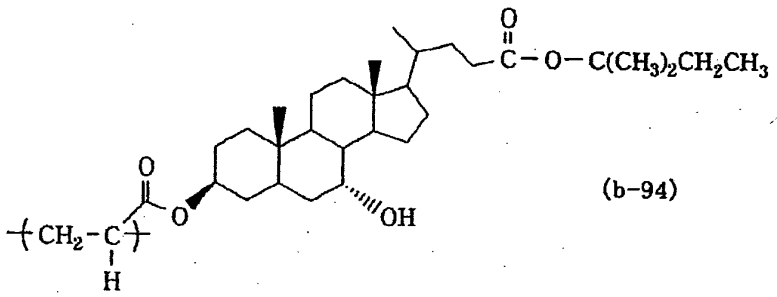
(b-91)



(b-92)



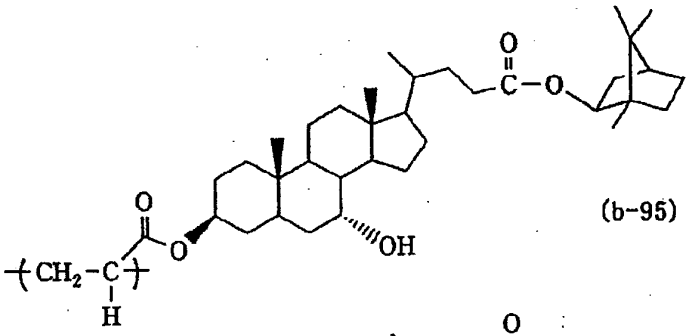
(b-93)



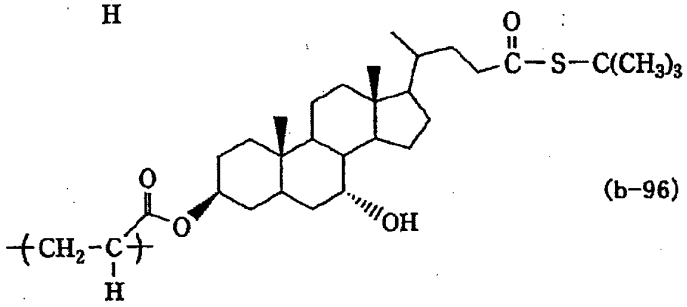
(b-94)

【０１２２】

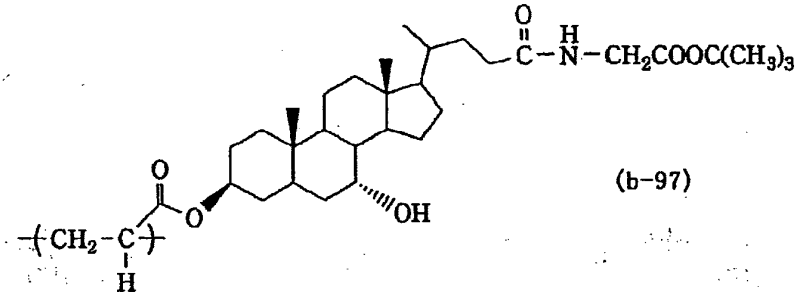
【化６４】



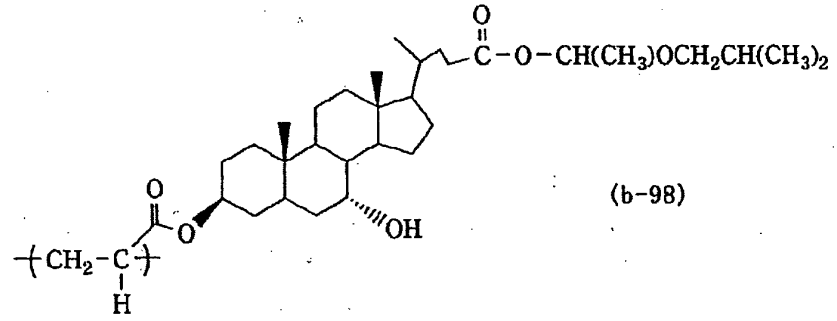
(b-95)



(b-96)

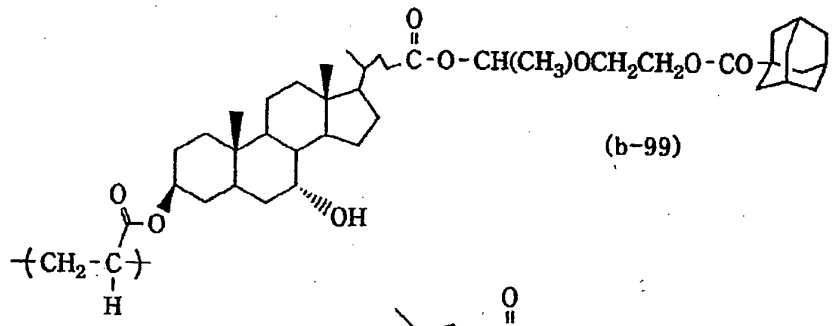


(b-97)

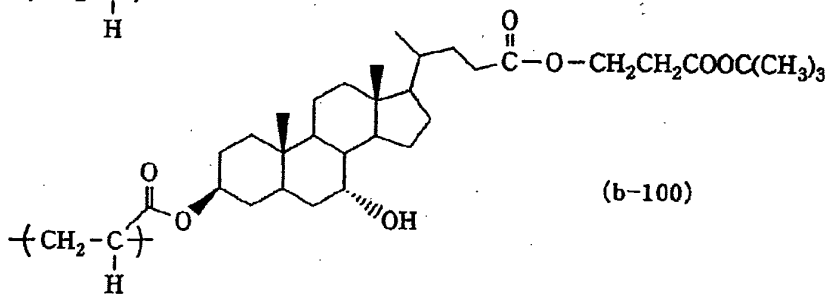


(b-98)

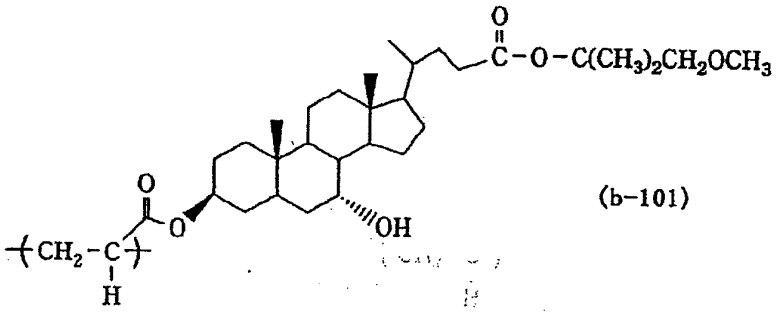
【０１２３】　　【化６５】



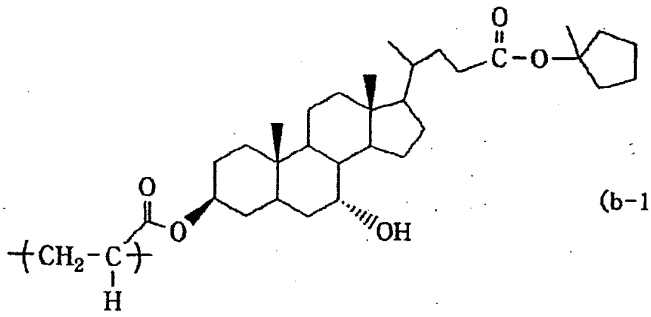
(b-99)



(b-100)



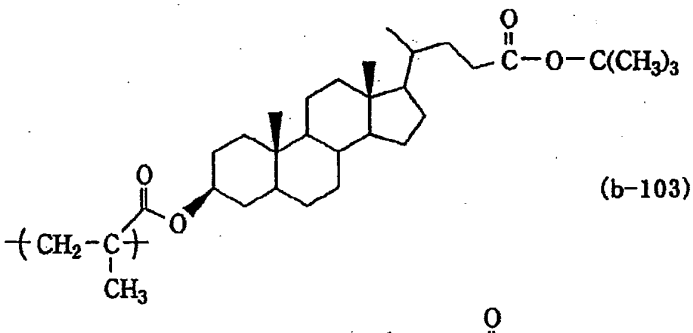
(b-101)



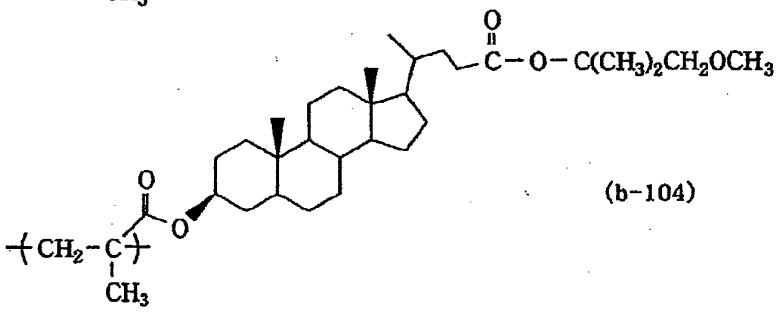
(b-102)

【０１２４】

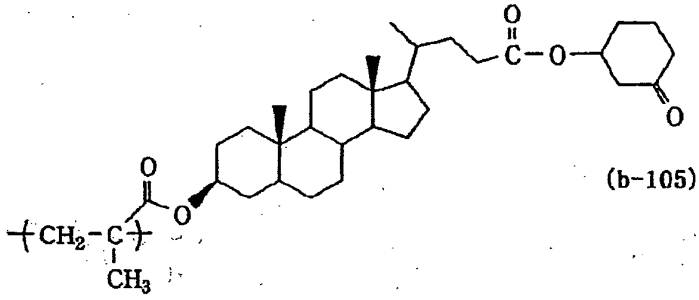
【化６６】



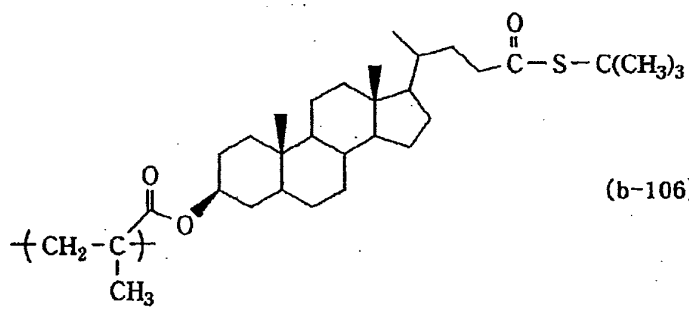
(b-103)



(b-104)



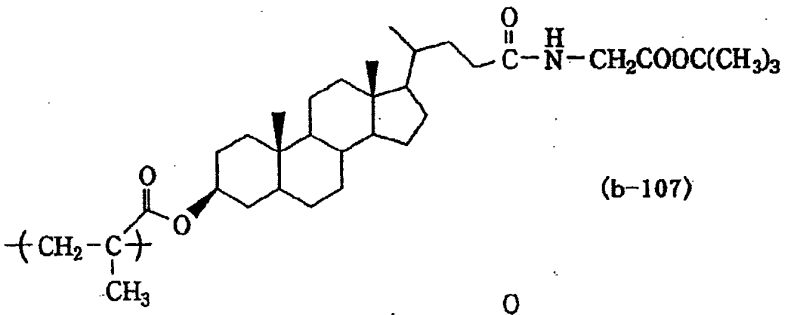
(b-105)



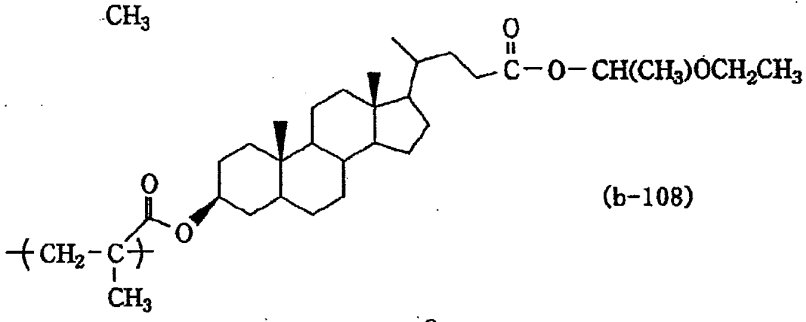
(b-106)

【０１２５】

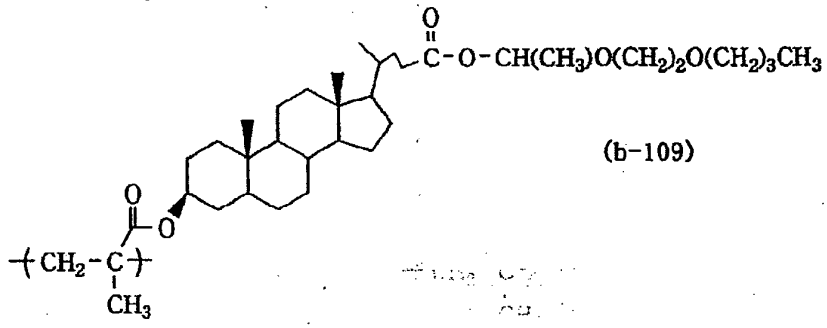
【化６７】



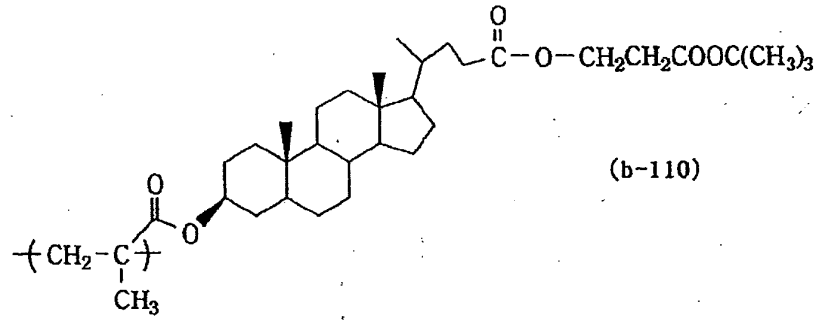
(b-107)



(b-108)



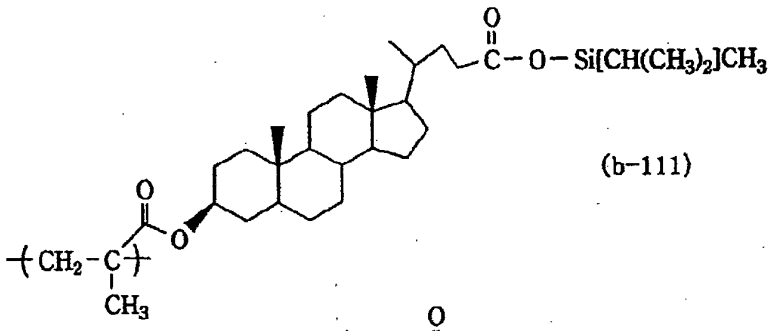
(b-109)



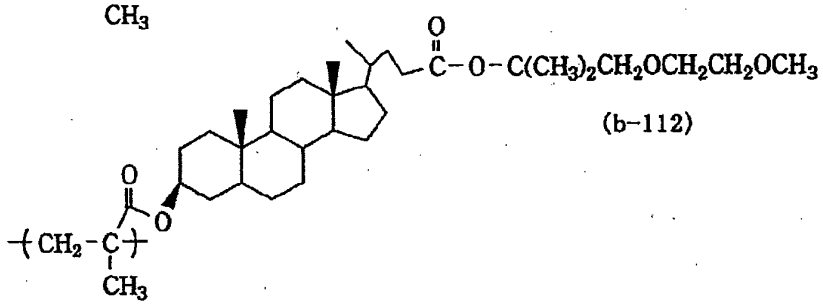
(b-110)

【０１２６】

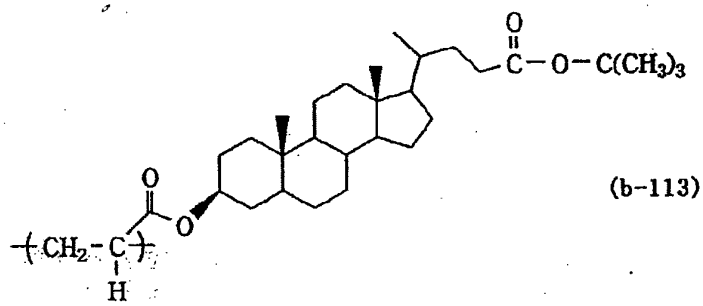
【化６８】



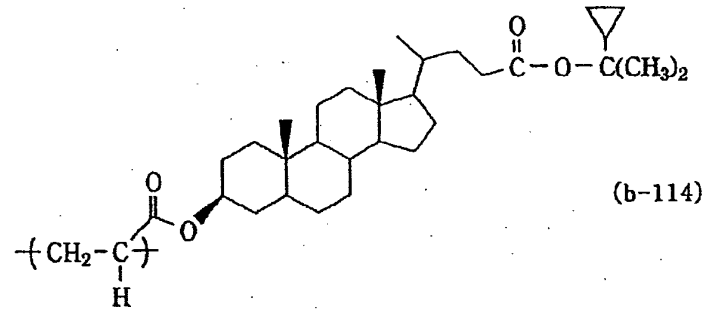
(b-111)



(b-112)

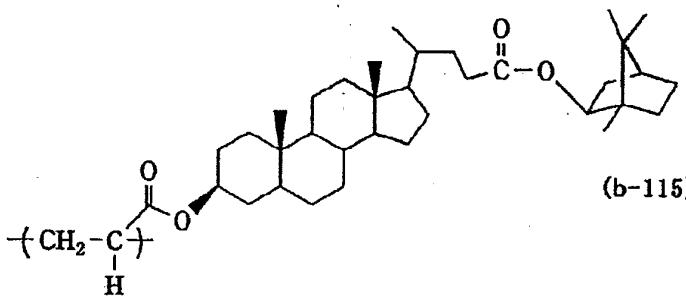


(b-113)

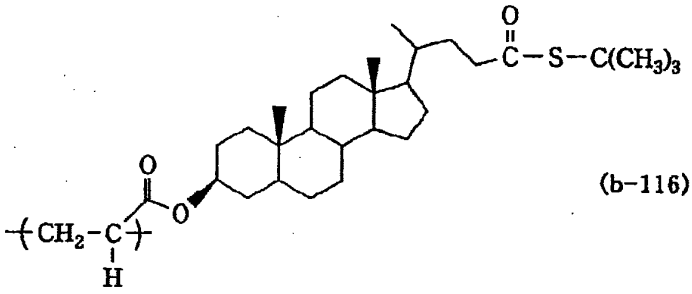


(b-114)

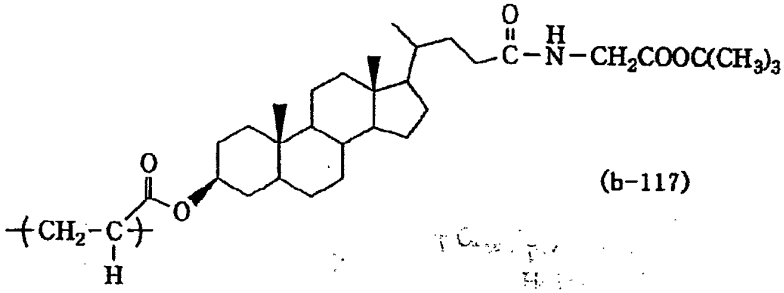
【０１２７】　　【化６９】



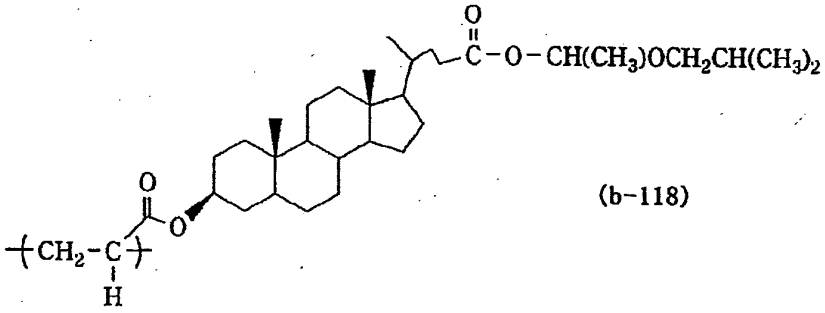
(b-115)



(b-116)



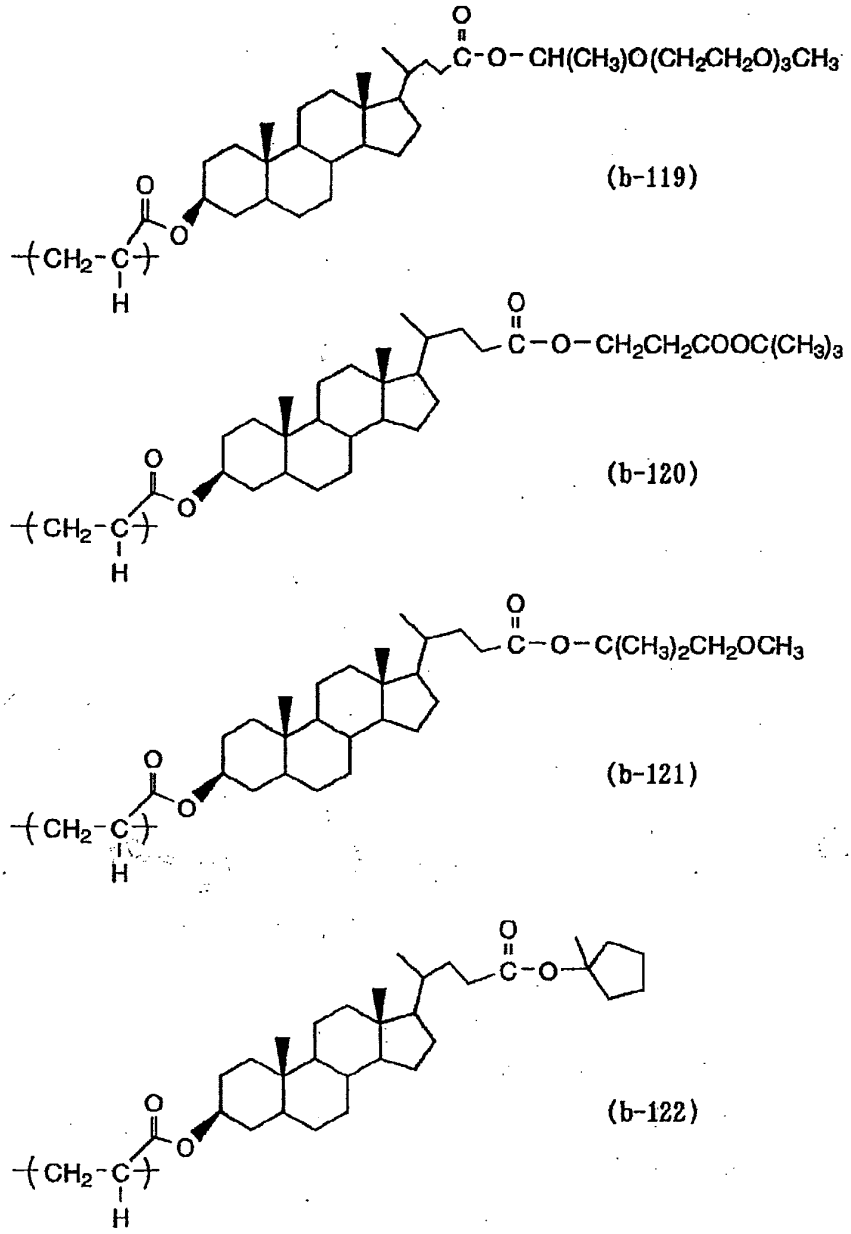
(b-117)



(b-118)

【０１２８】

【化７０】



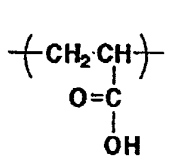
【０１２９】酸分解性樹脂（ａ）において、カルボキシル基は、上記一般式（ａＩ）～（ａIII）の基を有する繰り返し構造単位中に含まれてもよいし、酸分解性基を有する繰り返し構造単位中に含まれてもよいし、それらとは別の繰り返し構造単位中に含まれてもよい。更にこれらのカルボキシル基の置換場所のうち複数の場所に含まれてもよい。カルボキシル基を有する繰り返し構造単位としては、上記一般式（ａＸ）～（ａXII)で表される繰り返し構造単位が好ましい。

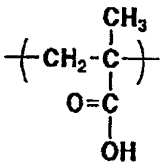
【０１３０】本発明に係わる樹脂中における上記カルボキシル基を有する繰り返し構造単位（好ましくは一般式（ａＸ）～（ａXII)で表される繰り返し構造単位）の含有量は、アルカリ現像性、基板密着性、更には感度等の性能により調整されるが、全繰り返し単位に対して好ましくは０～６０モル%、より好ましくは０～４０モル%、また更に好ましくは０～２０モル%の範囲である。ここで、このカルボキシル基含有繰り返し構造単位の含有量は、カルボキシル基を含有する上記一般式（ａＩ）～（ａIII）で示される基を有する繰り返し構造単位及びカルボキシル基を含有する酸分解性基含有繰り返し構造単位も含めた、樹脂中の全てのカルボキシル基含有繰り返し構造単位の量である。以下に一般式（ａＸ）～（ａXII)で表される繰り返し構造単位の具体例（ｃ１）～（ｃ１８）を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

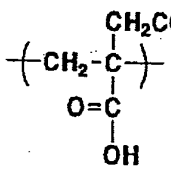
【０１３１】

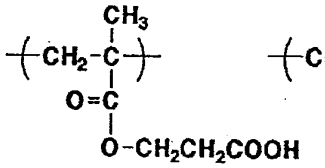
【化７１】

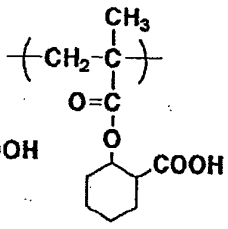
133　　134

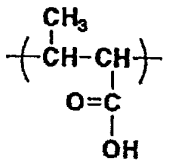

(c1)

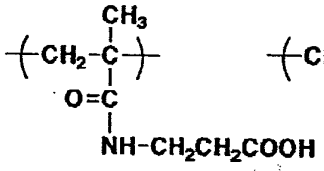

(c2)

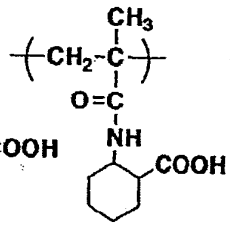

(c3)

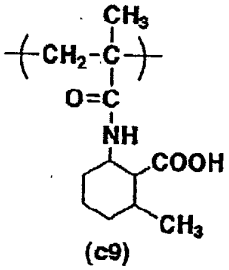

(c4)


(c5)


(c6)

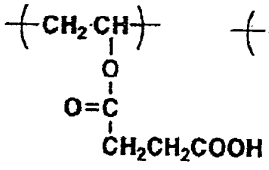

(c7)

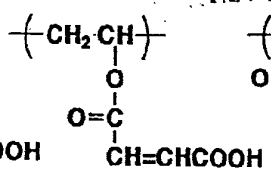

(c8)

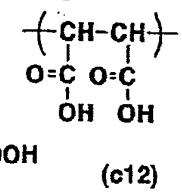

(c9)

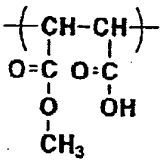
【0132】

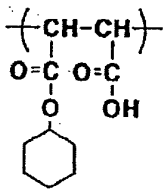
【化72】

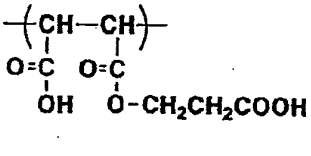

(c10)

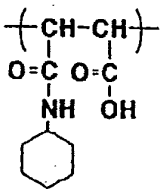

(c11)

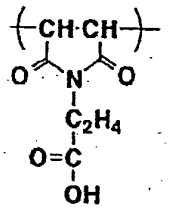

(c12)

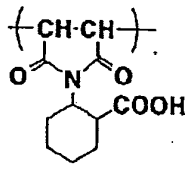

(c13)


(c14)


(c15)


(c16)


(c17)


(c18)

【0133】一般式（ａＩ）～（ａIII）を含有する繰り返し単位としては、特に一般式（aIV）が好ましい。更に酸分解性樹脂（ａ）としては一般式（ａIV）単独、あるいは、一般式（ａIV）と一般式（ａVII）との組合

せ、一般式（ａIV）と一般式（ａX）との組合せ、一般式（ａIV）と一般式（ａVII）、一般式（ａX）との組合せが好ましい。また、下記の他の重合性モノマーを組み合わせても良い。

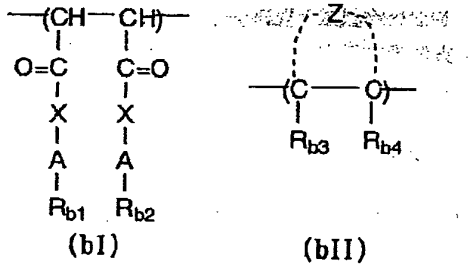
【０１３４】一般式（ａI）～（ａIII）で示される基を有する繰り返し構造単位（好ましくは一般式（ａIV）～（ａVI）繰り返し構造単位）、酸分解性基を有する繰り返し構造単位（好ましくは一般式（ａVII）～（ａIX）で表される繰り返し構造単位）、必要に応じカルボキシル基を有する繰り返し構造単位（好ましくは一般式（ａX）～（ａXII）で表される繰り返し構造単位）あるいは他の重合性モノマーを含有する酸分解性樹脂（ａ）は、各構造に対応する不飽和モノマーのラジカル、カチオン、又はアニオン重合により合成される。更に詳しくは前記に示した好ましい組成に基づき各モノマーを配合し、適当な溶媒中、約１０～４０重量％のモノマー濃度にて重合触媒を添加し、必要に応じ加温して重合される。

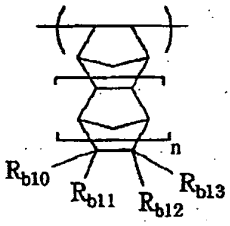
【０１３５】酸分解性樹脂（ｂ）

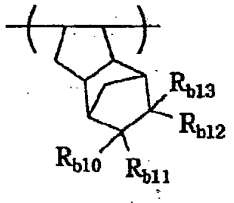
下記一般式（ｂI）及び一般式（ｂII）で表される繰り返し単位と、酸の作用により分解する基とを含有する樹脂。

【０１３６】

【化７３】





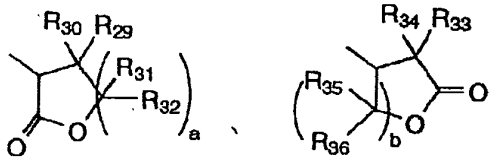


【０１４２】式（ｂII－Ａ）、（ｂII－Ｂ）中、R_{b10}～R_{b13}は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、－ＣＯＯＨ、－ＣＯＯR_{b5}（R_{b5}は置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は前記の－Ｙ基を表す）、酸の作用により分解する基、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｘ－Ａ－R_{b14}、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。また、R_{b10}～R_{b13}のうち少なくとも２つが結合して環を形成してもよい。ｎは０又は１を表す。Ｘは、酸素原子、硫黄原子、－ＮＨ－、－ＮＨＳＯ$_2$－又は－ＮＨＳＯ$_2$ＮＨ－を表す。R_{b14}は、－ＣＯＯＨ、－ＣＯＯR_{b5}、－ＣＮ、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、－ＣＯ－ＮＨ－R_{b6}、－ＣＯ－ＮＨ－ＳＯ$_2$－R_{b6}（R_{b5}、R_{b6}は前記と同義である）又は前記の－Ｙ基を表す。Ａは、単結合又は２価の連結基を表す。

【０１４３】以下酸分解性樹脂（ｂ）について説明する。上記一般式（ｂI）において、R_{b1}、R_{b2}は、各々独立に、水素原子、シアノ基、水酸基、－ＣＯＯＨ、－ＣＯＯR_{b5}、－ＣＯ－ＮＨ－R_{b6}、－ＣＯ－ＮＨ－ＳＯ$_2$－R_{b6}、置換されていてもよい、アルキル基、アルコキシ基あるいは環状炭化水素基、又は下記－Ｙ基を表す。R_{b5}は、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は下記－Ｙ基を表す。－Ｙ基：

【０１３８】

【化７４】



【０１３９】R_{b6}は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。R_{29}～R_{36}は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。ａ、ｂは１又は２を表す。R_{b3}、R_{b4}は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。Ｘは、酸素原子、硫黄原子、－ＮＨ－、－ＮＨＳＯ$_2$－又は－ＮＨＳＯ$_2$ＮＨ－を表す。Ａは単結合又は２価の連結基を表す。Ｚは、２つの炭素原子（Ｃ－Ｃ）とともに、置換基を有していてもよい脂環式構造を形成するための原子団（好ましくは置換基を有していてもよい有橋式脂環式構造を形成するための原子団）を表す。

【０１４０】前記一般式（ｂII）が、下記一般式（ｂII－Ａ）又は一般式（ｂII－Ｂ）であることが好ましい。

【０１４１】

【化７５】

$COOR_{b5}$、$-CO-NH-R_{b6}$、$-CO-NH-SO_2-R_{b6}$、置換されていてもよい、アルキル基、アルコキシ基あるいは環状炭化水素基、又は上記－Ｙ基を表す。R_{b6}は、置換基を有していてもよい、アルキル基又は環状炭化水素基を表す。R_{b5}は、置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は上記－Ｙ基を表す。上記－Ｙ基のR_{29}～R_{36}は、各々独立に、水素原子又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。ａ、ｂは１又は２を表す。Ｘは、酸素原子、硫黄原子、$-NH-$、$-NHSO_2-$又は$-NHSO_2NH-$を表す。Ａは２価の連結基を表す。

【０１４４】上記R_{b1}、R_{b2}、R_{b5}、R_{b6}、R_{29}～R_{36}におけるアルキル基としては、炭素数１～１０個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数１～６個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基である。上記R_{b1}、R_{b2}、R_{b5}、R_{b6}における環状炭化水素基としては、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、２－メチル－２－アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基等を挙げることができる。上記R_{b1}、R_{b2}におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数１～４個のものを挙げることができる。

【０１４５】上記アルキル基、環状炭化水素基、アルコキシ基の更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッソ素原子、沃素原子等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数１～４個のものを挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

【０１４６】上記一般式（ｂＩ）におけるＡの２価の連結基としては、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルフォンアミド基、ウレタン基、ウレア基よりる群から選択される単独あるいは２つ以上の基の組み合わせが挙げられる。上記Ａにおけるアルキレン基、置換アルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。

$-[C(R_a)(R_b)]_r-$

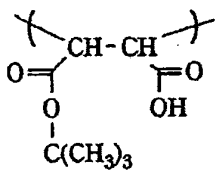
式中、R_a、R_bは、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっていてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数１～４個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。ｒは１～１０の整数を表す。

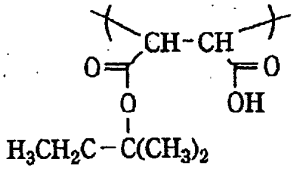
【０１４７】上記一般式（ｂＩ）で表される繰り返し単位の具体例として次の［ｂＩ－１］～［ｂＩ－６５］が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

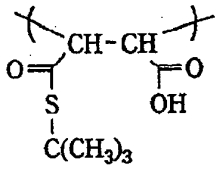
【０１４８】

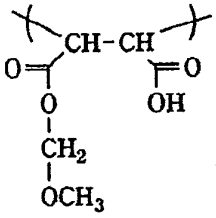
【化７６】

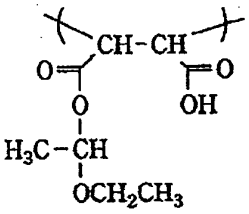
139　　140

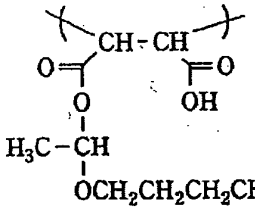

[bI-1]

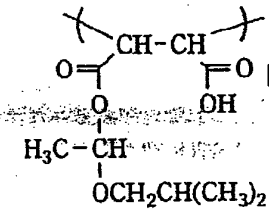

[bI-2]

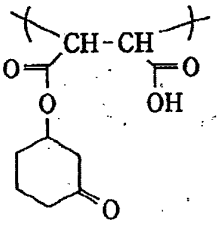

[bI-3]

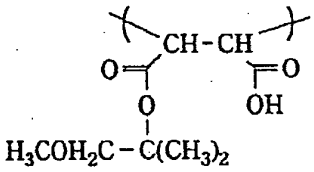

[bI-4]

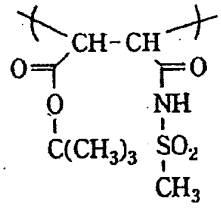

[bI-5]


[bI-6]


[bI-7]

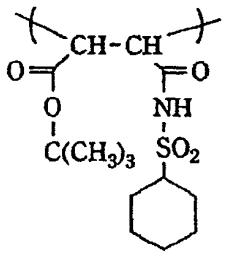

[bI-8]


[bI-9]

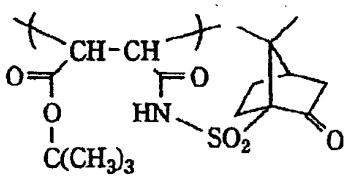

[bI-10]

【０１４９】　　【化７７】

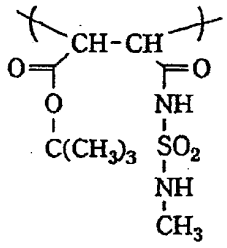
141　　142



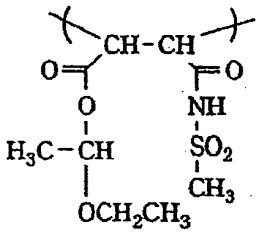
[bI-11]



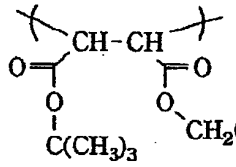
[bI-12]



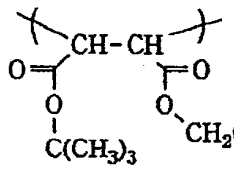
[bI-13]



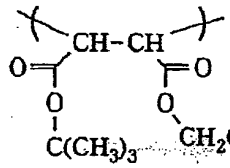
[bI-14]



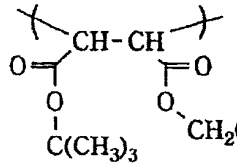
[bI-15]



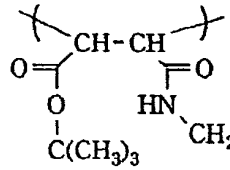
[bI-16]



[bI-17]

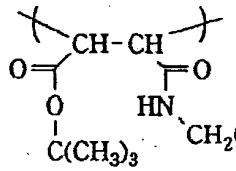


[bI-18]



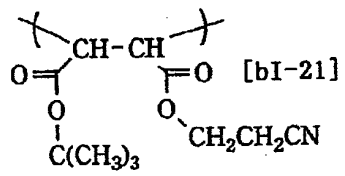
[bI-19]

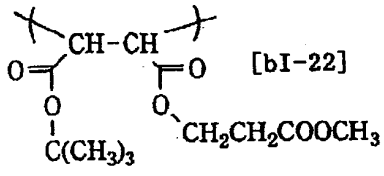
[bI-20]

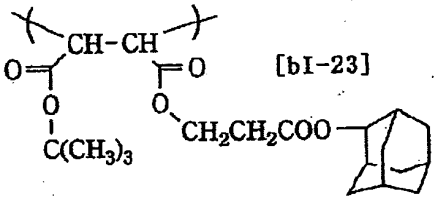


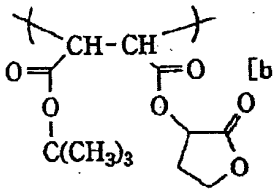
【０１５０】

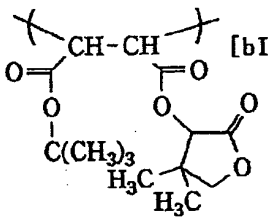
【化７８】

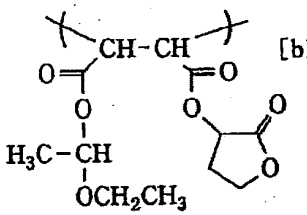

[bI-21]

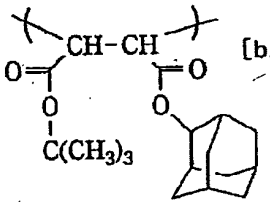

[bI-22]

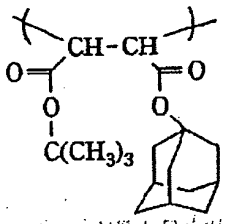

[bI-23]

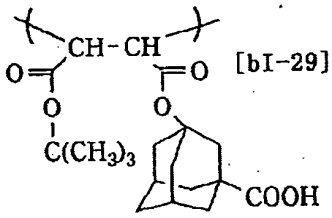

[bI-24]

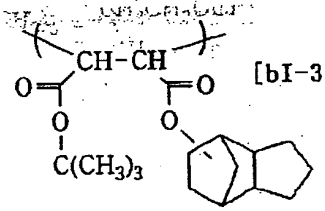

[bI-25]

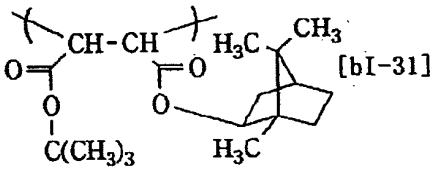

[bI-26]

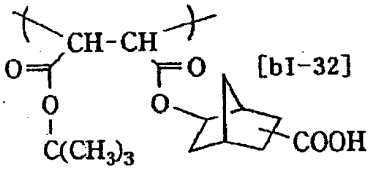

[bI-27]


[bI-28]

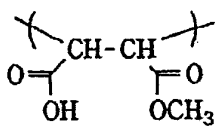

[bI-29]

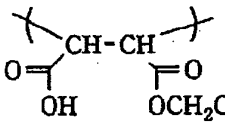

[bI-30]

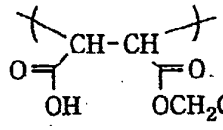

[bI-31]

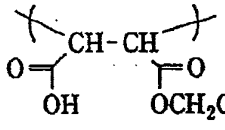

[bI-32]

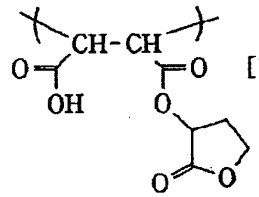
【０１５１】　　【化７９】

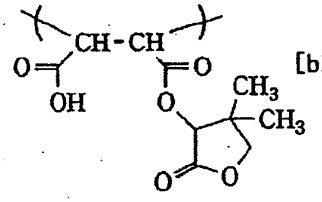

[bI-33]

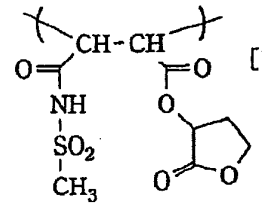

[bI-34]

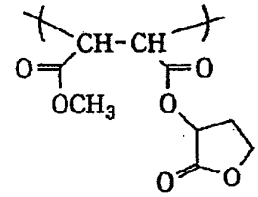

[bI-35]

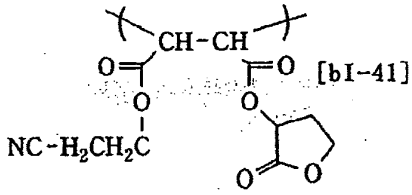

[bI-36]

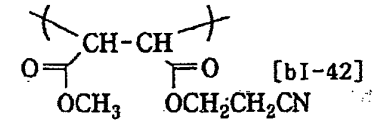

[bI-37]

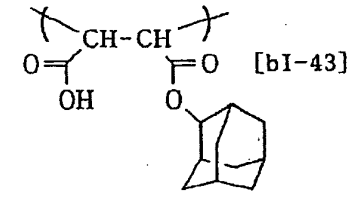

[bI-38]

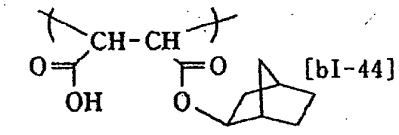

[bI-39]


[bI-40]


[bI-41]

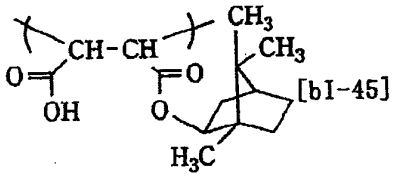

[bI-42]

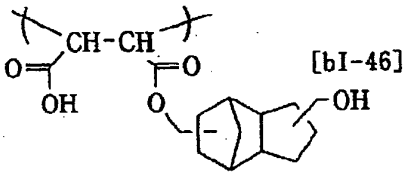

[bI-43]

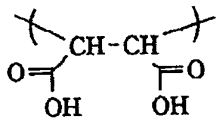

[bI-44]

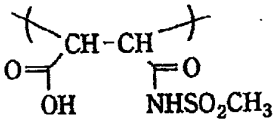
【０１５２】

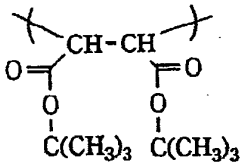
【化８０】

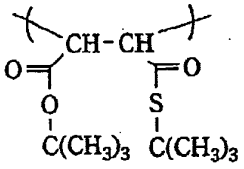

[bI-45]

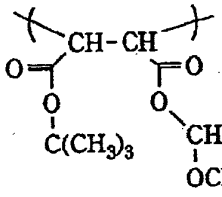

[bI-46]

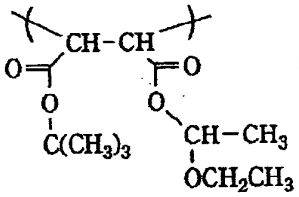

[bI-47]

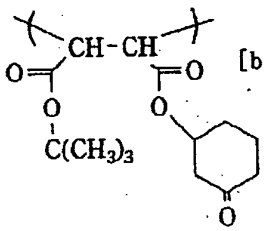

[bI-48]

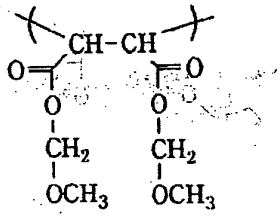

[bI-49]

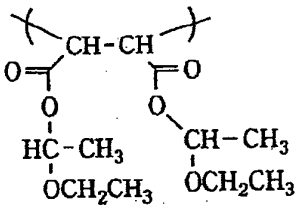

[bI-50]


[bI-51]


[bI-52]

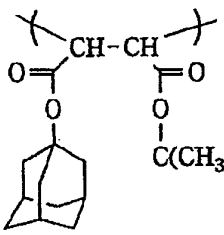

[bI-53]

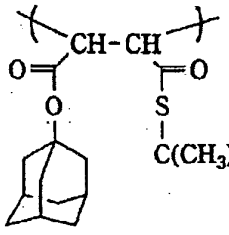

[bI-54]

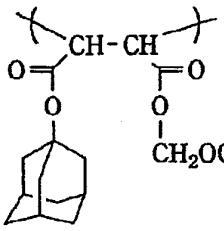

[bI-55]

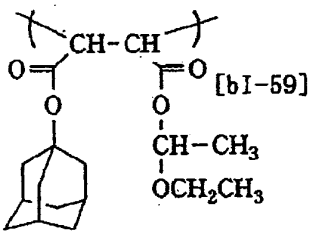
【０１５３】

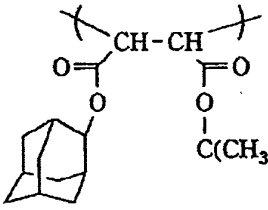
【化８１】

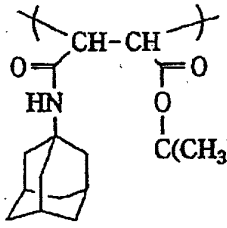

[bI-56]

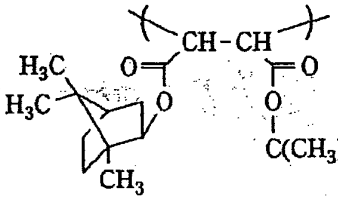

[bI-57]

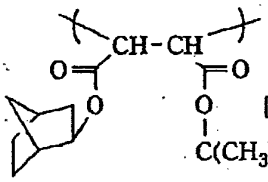

[bI-58]

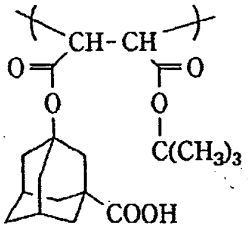

[bI-59]

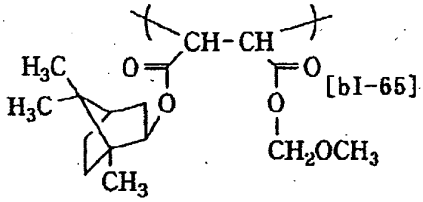

[bI-60]


[bI-61]


[bI-62]


[bI-63]


[bI-64]


[bI-65]

【０１５４】上記一般式（bII）において、R_{b3}、R_{b4}は、各々独立に、水素原子、シアノ基、ハロゲン原子、又は置換基を有していてもよいアルキル基を表す。Ｚは、２つの炭素原子（Ｃ－Ｃ）とともに、置換基を有していてもよい脂環式構造を形成するための原子団を表す。

【０１５５】上記R_{b3}、R_{b4}におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。上記R_{b3}、R_{b4}におけるアルキル基としては、炭素数１～１０個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数１～６個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基である。

【０１５６】上記R_{b3}、R_{b4}のアルキル基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができ、アルコキシ基としてはメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数１～４個のものを挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

【０１５７】上記Ｚの脂環式構造を形成するための原子団は、置換基を有していてもよい脂環式炭化水素の繰り返し単位を形成する原子団であり、中でも有橋式の脂環式炭化水素の繰り返し単位を形成する有橋式脂環式構造を形成するための原子団が好ましい。形成される脂環式

炭化水素の骨格としては、前記で示した構造が挙げられる。

【０１５８】上記脂環式炭化水素の骨格には置換基を有していてもよい。そのような置換基としては、上記一般式（ｂII－Ａ）あるいは（ｂII－Ｂ）中のR_{b10}～R_{b13}を挙げることができる。上記有橋式の脂環式炭化水素を有する繰り返し単位の中でも、上記一般式（ｂII－Ａ）あるいは（ｂII－Ｂ）で表される繰り返し単位が更に好ましい。上記一般式（ｂII－Ａ）あるいは（ｂII－Ｂ）において、R_{b10}～R_{b13}は、各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、－ＣＯＯＨ、－ＣＯＯＲ$_{b5}$（R_{b5}は置換基を有していてもよい、アルキル基、環状炭化水素基又は上記と同様の－Ｙ基を表す）、酸の作用により分解する基、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｘ－Ａ－R_{b14}、又は置換基を有していてもよいアルキル基あるいは環状炭化水素基を表す。ｎは０又は１を表す。Ｘは、酸素原子、硫黄原子、－ＮＨ－、－ＮＨＳＯ$_2$－又は－ＮＨＳＯ$_2$ＮＨ－を表す。R_{b14}は、－ＣＯＯＨ、－ＣＯＯＲ$_{b5}$、－ＣＮ、水酸基、置換基を有していてもよいアルコキシ基、－ＣＯ－ＮＨ－R_{b6}、－ＣＯ－ＮＨ－ＳＯ$_2$－R_{b6}（R_{b5}、R_{b6}は前記と同義である。）又は上記一般式（ｂＩ）におけると同様の－Ｙ基を表す。Ａは、単結合または２価の連結基を表す。

【０１５９】酸分解性樹脂（ｂ）において、酸分解性基は、上記－Ｃ（＝Ｏ）－Ｘ－Ａ－R_{b1}、－Ｃ（＝Ｏ）－Ｘ－Ａ－R_{b2}に含まれてもよいし、一般式（ｂII）のＺの置換基として含まれてもよい。酸分解性基の構造としては、－Ｃ（＝Ｏ）－X_1－R_0で表される。式中、R_0としては、ｔ－ブチル基、ｔ－アミル基等の３級アルキル基、イソボロニル基、１－エトキシエチル基、１－ブトキシエチル基、１－イソブトキシエチル基、１－シクロヘキシロキシエチル基等の１－アルコキシエチル基、１－メトキシメチル基、１－エトキシメチル基等のアルコキシメチル基、テトラヒドロピラニル基、テトラヒドロフラニル基、トリアルキルシリル基、３－オキソシクロヘキシル基等を挙げることができる。X_1は、上記Ｘと同義である。

【０１６０】上記R_{b10}～R_{b13}におけるハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【０１６１】上記R_{b10}～R_{b13}におけるアルキル基としては、炭素数１～１０個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基が好ましく、より好ましくは炭素数１～６個の直鎖状あるいは分岐状アルキル基であり、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、ｓｅｃ－ブチル基、ｔ－ブチル基である。

【０１６２】上記R_{b10}～R_{b13}における環状炭化水素基としては、例えば環状アルキル基、有橋式炭化水素であり、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、２－メチル－２－アダマンチル基、ノルボルニル基、ボロニル基、イソボロニル基、トリシクロデカニル基、ジシクロペンテニル基、ノボルナンエポキシ基、メンチル基、イソメンチル基、ネオメンチル基、テトラシクロドデカニル基等を挙げることができる。上記R_{b10}～R_{b13}のうち少なくとも２つが結合して形成する環としては、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロヘプタン、シクロオクタン等の炭素数５～１２の環が挙げられる。

【０１６３】上記R_{b14}におけるアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数１～４個のものを挙げることができる。

【０１６４】上記アルキル基、環状炭化水素基、アルコキシ基における更なる置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アルコキシ基、アシル基、シアノ基、アシルオキシ基等を挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数１～４個のものが挙げることができ、アシル基としてはホルミル基、アセチル基等を挙げることができ、アシルオキシ基としてはアセトキシ基等を挙げることができる。

【０１６５】上記Ａの２価の連結基としては、上記一般式（ｂＩ）におけるＡの２価の連結基と同様に、単結合、アルキレン基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルフォンアミド基、ウレタン基、ウレア基よりなる群から選択される単独あるいは２つ以上の基の組み合わせが挙げられる。上記Ａにおけるアルキレン基、置換アルキレン基としては、下記式で表される基を挙げることができる。

－〔Ｃ（R_a）（R_b）〕$_r$－

式中、R_a、R_bは、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、ハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基を表し、両者は同一でも異なっていてもよい。アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基等の低級アルキル基が好ましく、更に好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基から選択される。置換アルキル基の置換基としては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基を挙げることができる。アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数１～４個のものを挙げることができる。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子、沃素原子等を挙げることができる。ｒは１～１０の整数を表す。

【０１６６】酸分解性樹脂（ｂ）においては、酸の作用により分解する基は、一般式（ｂＩ）で表される繰り返し単位あるいは一般式（ｂII）で表される繰り返し単位あるいは後記共重合成分の繰り返し単位のうち少なくと

153

も１つの繰り返し単位に含有すればよい。

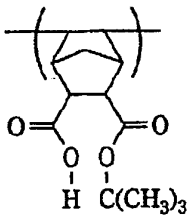
【０１６７】上記一般式（ｂII－Ａ）あるいは一般式（ｂII－Ｂ）におけるR_{b10} ～R_{b13} の各種置換基は、上記一般式（ｂII）における脂環式構造を形成するための原子団ないし有橋式脂環式構造を形成するための原子団Ｚの置換基ともなるものである。

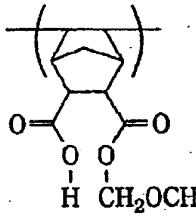
154

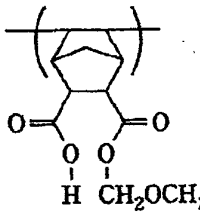
【０１６８】上記一般式（ｂII－Ａ）あるいは一般式（ｂII－Ｂ）で表される繰り返し単位の具体例として次の［ｂII－１］～［ｂII－１６６］が挙げられるが、本発明はこれらの具体例に限定されるものではない。

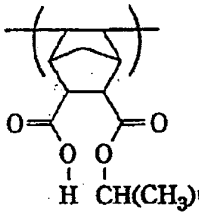
【０１６９】

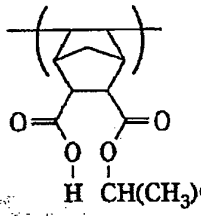
【化８２】

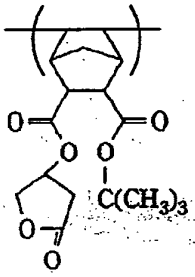

[bII-1]

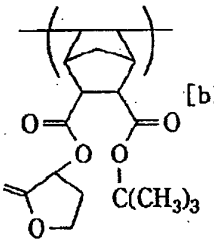

[bII-2]

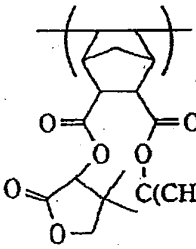

[bII-3]

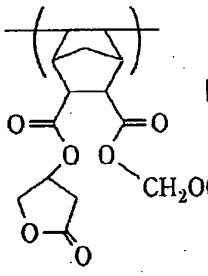

[bII-4]

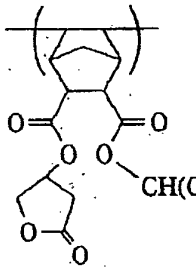

[bII-5]


[bII-6]


[bII-7]


[bII-8]

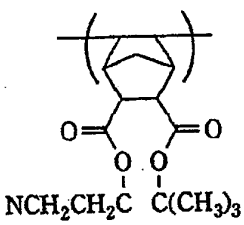

[bII-9]


[bII-10]

【０１７０】

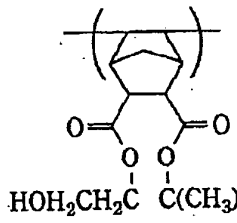
【化８３】

155

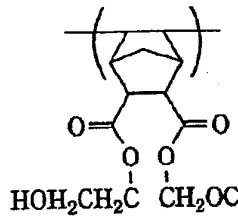


[bII-11]

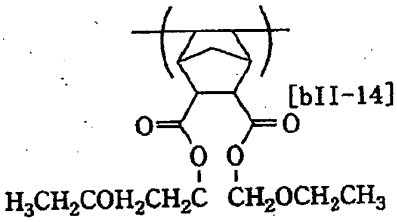
156



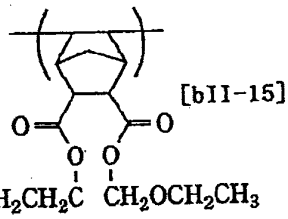
[bII-12]



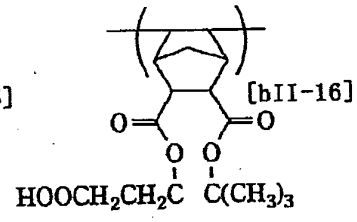
[bII-13]



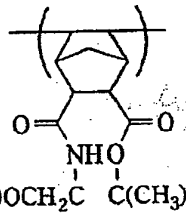
[bII-14]



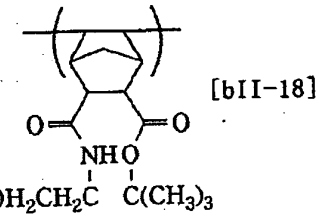
[bII-15]



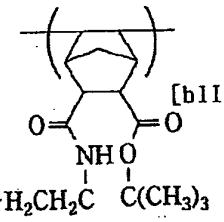
[bII-16]



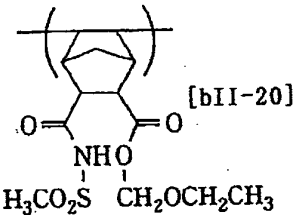
[bII-17]



[bII-18]



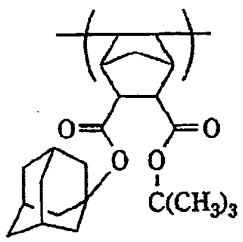
[bII-19]

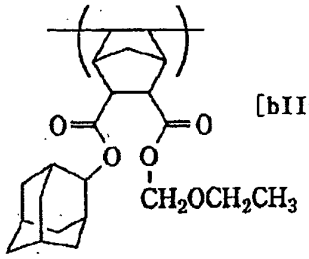


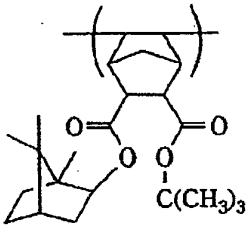
[bII-20]

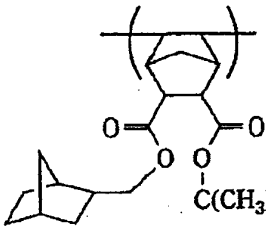
【0171】

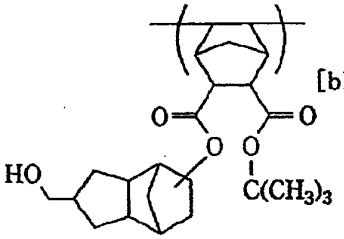
【化84】

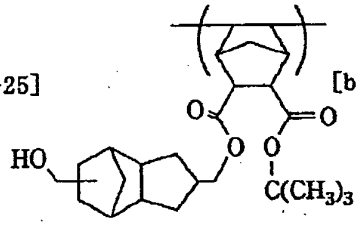

[bII-21]

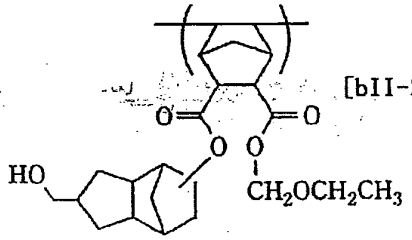

[bII-22]

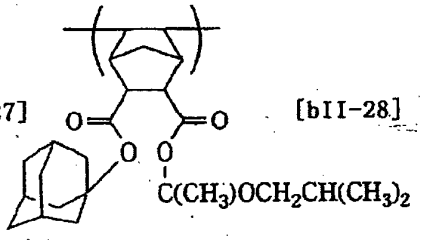

[bII-23]

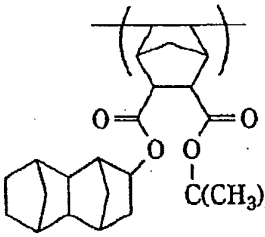

[bII-24]

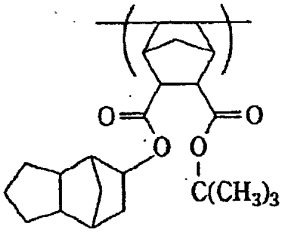

[bII-25]


[bII-26]


[bII-27]


[bII-28]

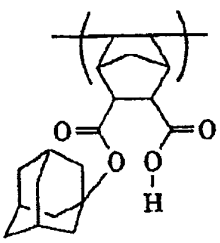

[bII-29]

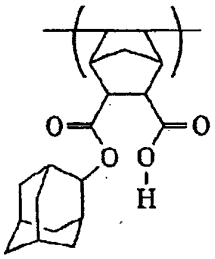

[bII-30]

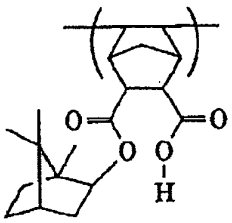
【０１７２】

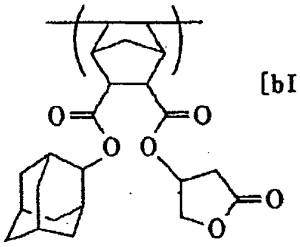
【化８５】

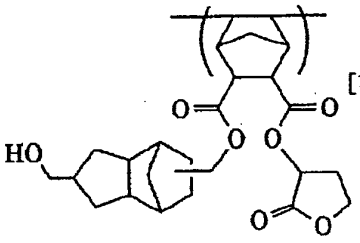
159　　160

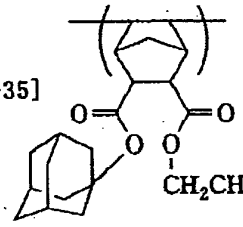

[bII-31]

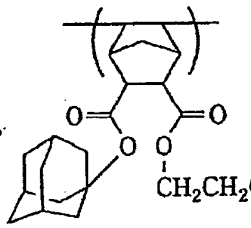

[bII-32]

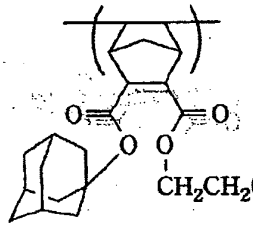

[bII-33]

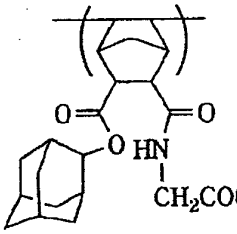

[bII-34]

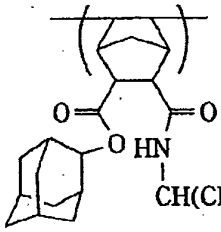

[bII-35]


[bII-36]


[bII-37]

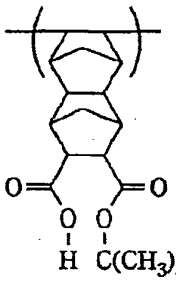

[bII-38]


[bII-39]

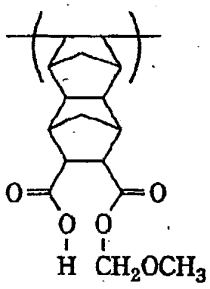

[bII-40]

【０１７３】　　【化８６】

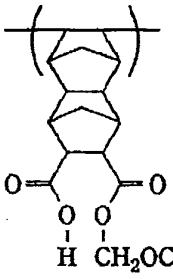
161



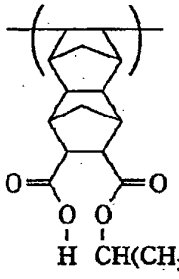
[bII-41]



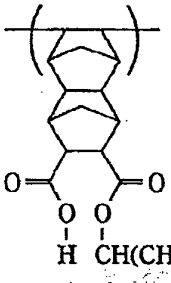
[bII-42]



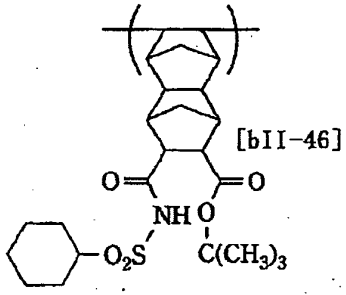
[bII-43]



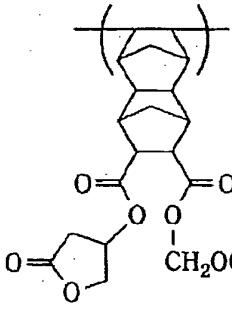
[bII-44]



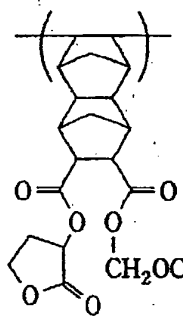
[bII-45]



[bII-46]



[bII-47]

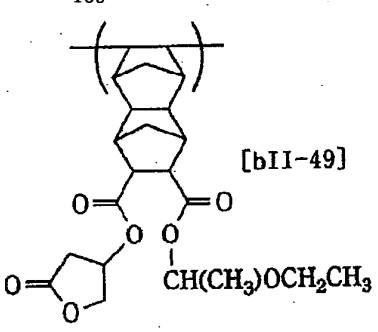


[bII-48]

【０１７４】

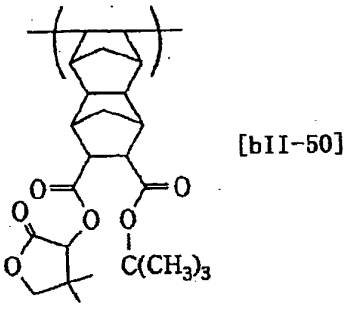
【化８７】

163

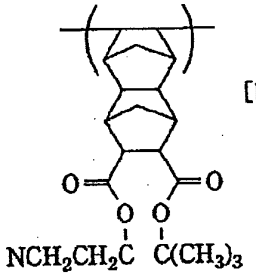


[bII-49]

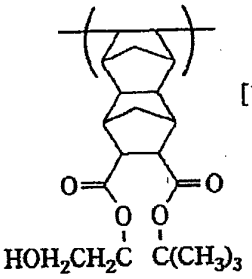
164



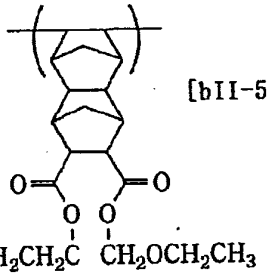
[bII-50]



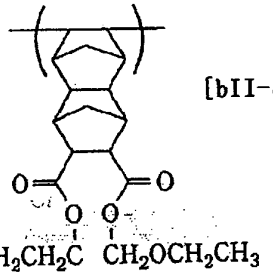
[bII-51]



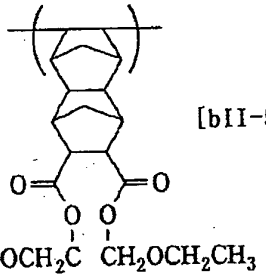
[bII-52]



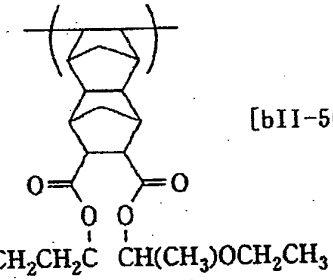
[bII-53]



[bII-54]



[bII-55]

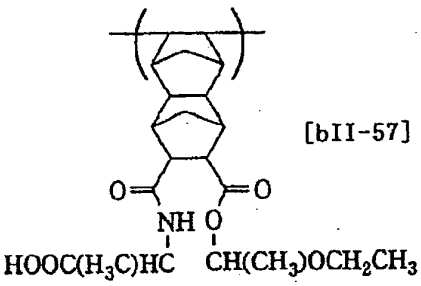


[bII-56]

【０１７５】

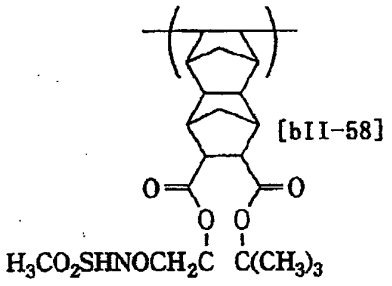
【化８８】

165

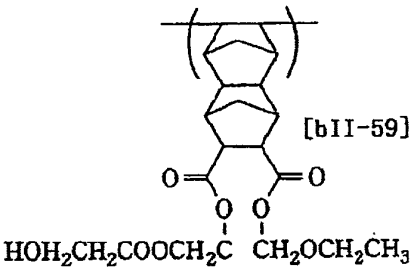


[bII-57]

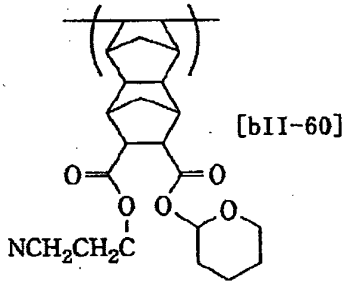
166



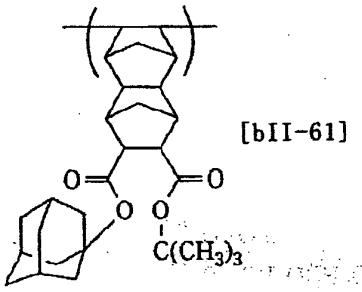
[bII-58]



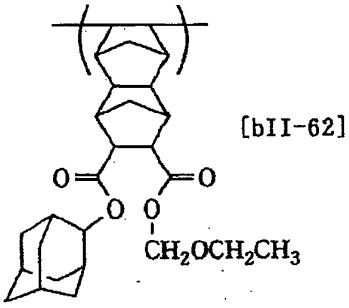
[bII-59]



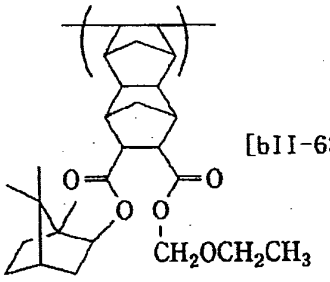
[bII-60]



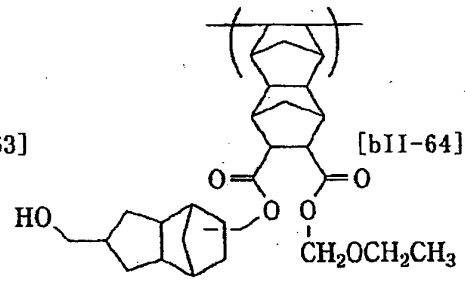
[bII-61]



[bII-62]



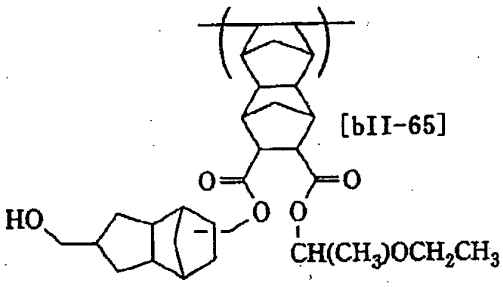
[bII-63]

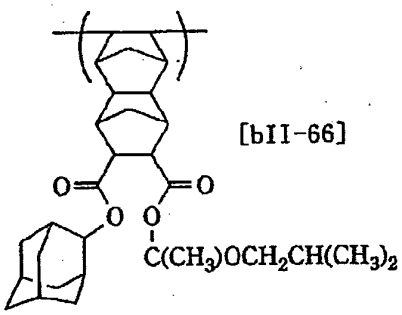


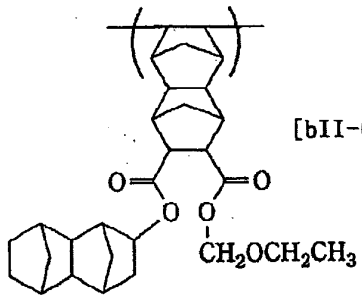
[bII-64]

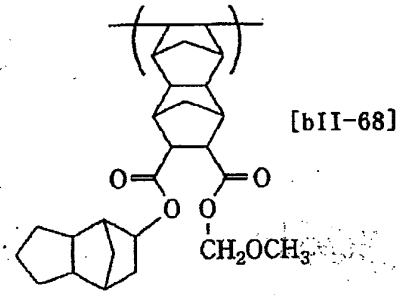
【０１７６】

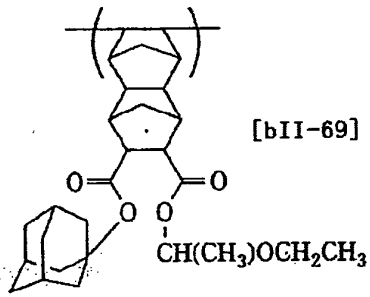
【化８９】

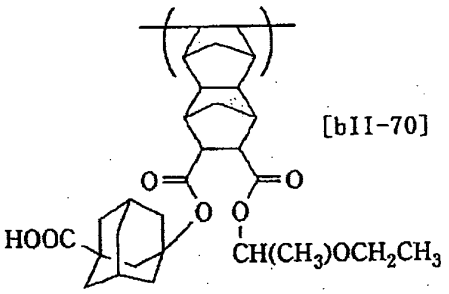

[bII-65]
HO
O
O
O
O
CH(CH3)OCH2CH3


[bII-66]
O
O
O
O
C(CH3)OCH2CH(CH3)2

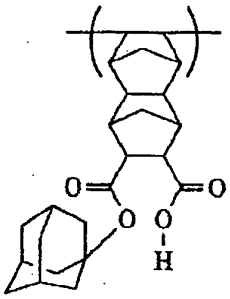

[bII-67]
O
O
O
O
CH2OCH2CH3


[bII-68]
O
O
O
O
CH2OCH3

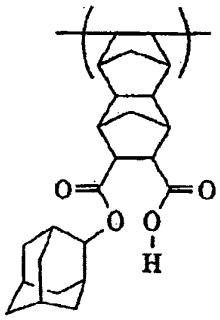

[bII-69]
O
O
O
O
CH(CH3)OCH2CH3


[bII-70]
O
O
O
O
HOOC
CH(CH3)OCH2CH3

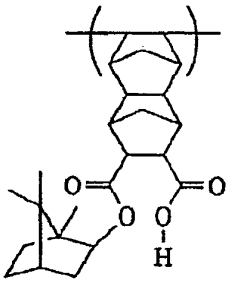
【０１７７】　　【化９０】



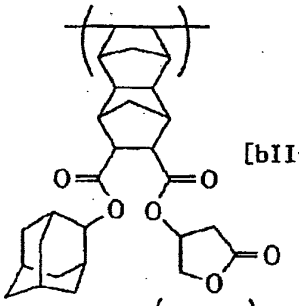
[bII-71]



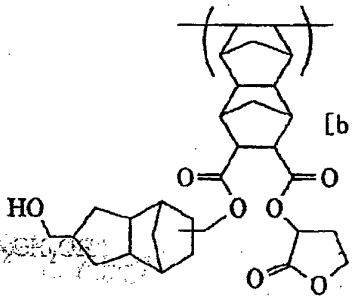
[bII-72]



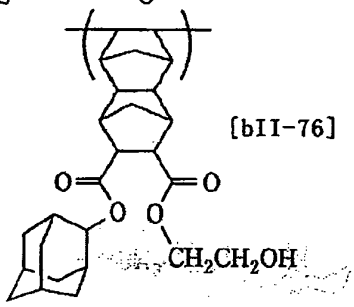
[bII-73]



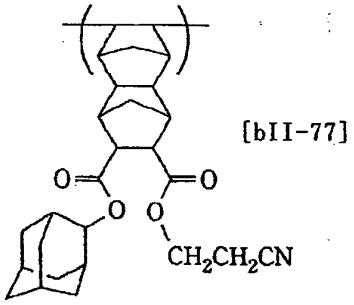
[bII-74]



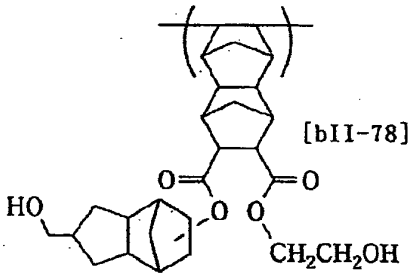
[bII-75]



[bII-76]



[bII-77]

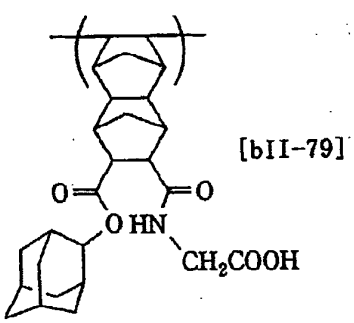


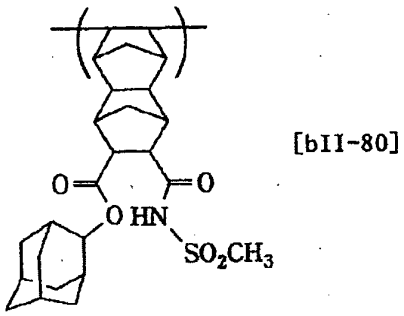
[bII-78]

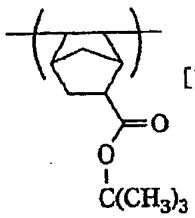
【０１７８】

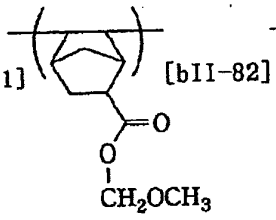
【化９１】

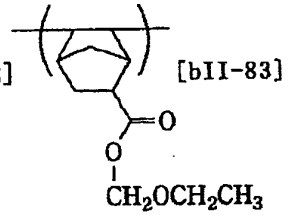
171　　172

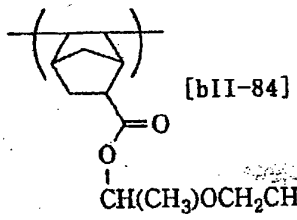

[bII-79]

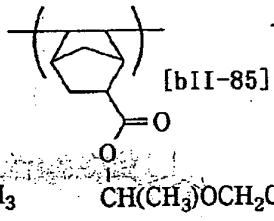

[bII-80]

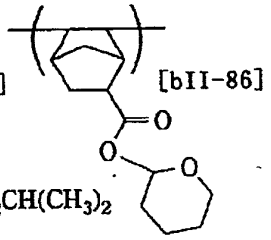

[bII-81]

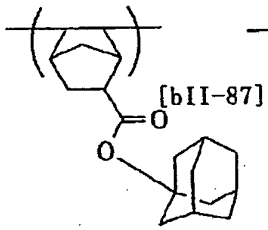

[bII-82]

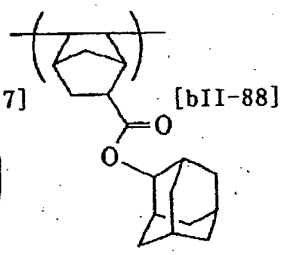

[bII-83]

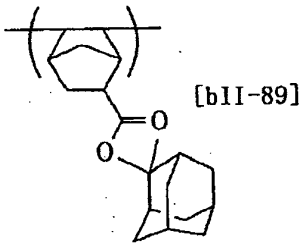

[bII-84]


[bII-85]


[bII-86]

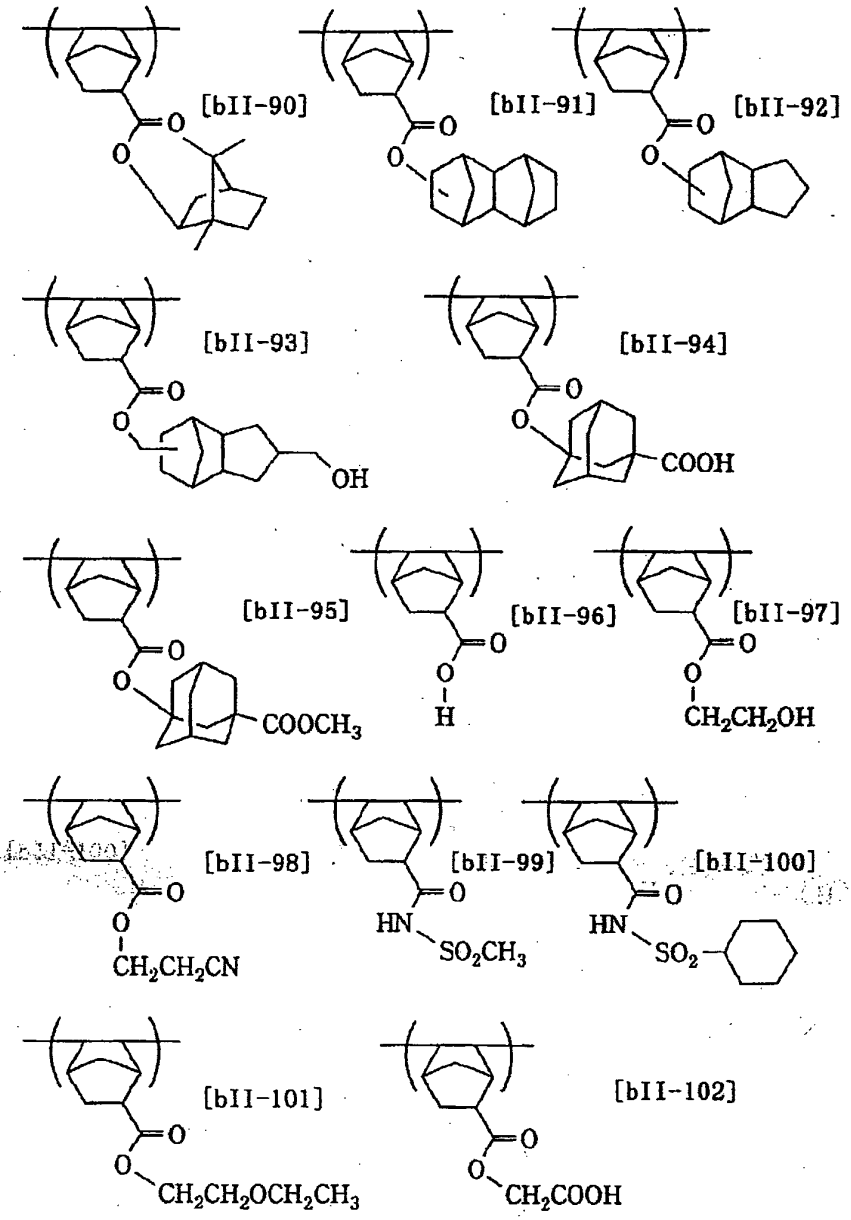

[bII-87]


[bII-88]


[bII-89]

【０１７９】

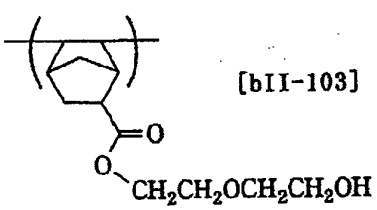
【化９２】

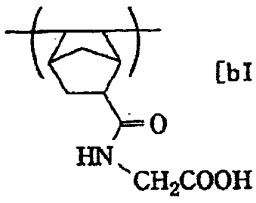

[bII-90]
[bII-91]
[bII-92]
[bII-93]
OH
[bII-94]
COOH
[bII-95]
COOCH3
[bII-96]
H
[bII-97]
CH2CH2OH
[bII-98]
CH2CH2CN
[bII-99]
HN
SO2CH3
[bII-100]
HN
SO2
[bII-101]
CH2CH2OCH2CH3
[bII-102]
CH2COOH

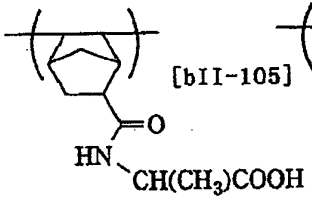
【０１８０】

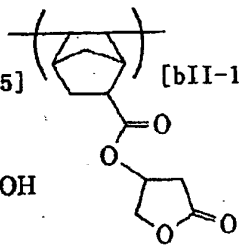
【化９３】

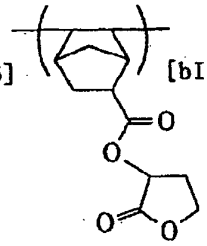
175　　176

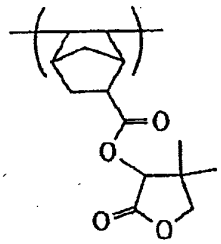

[bII-103]

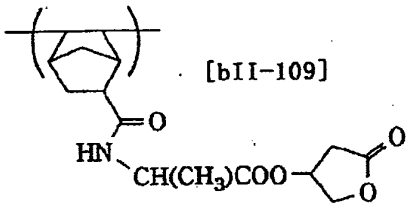

[bII-104]

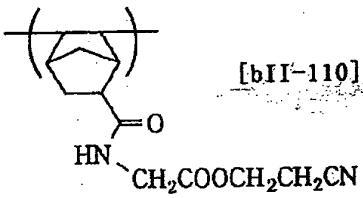

[bII-105]

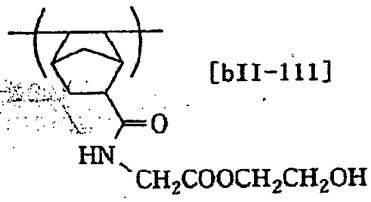

[bII-106]

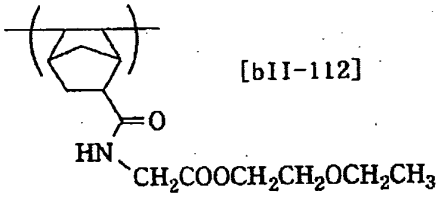

[bII-107]


[bII-108]

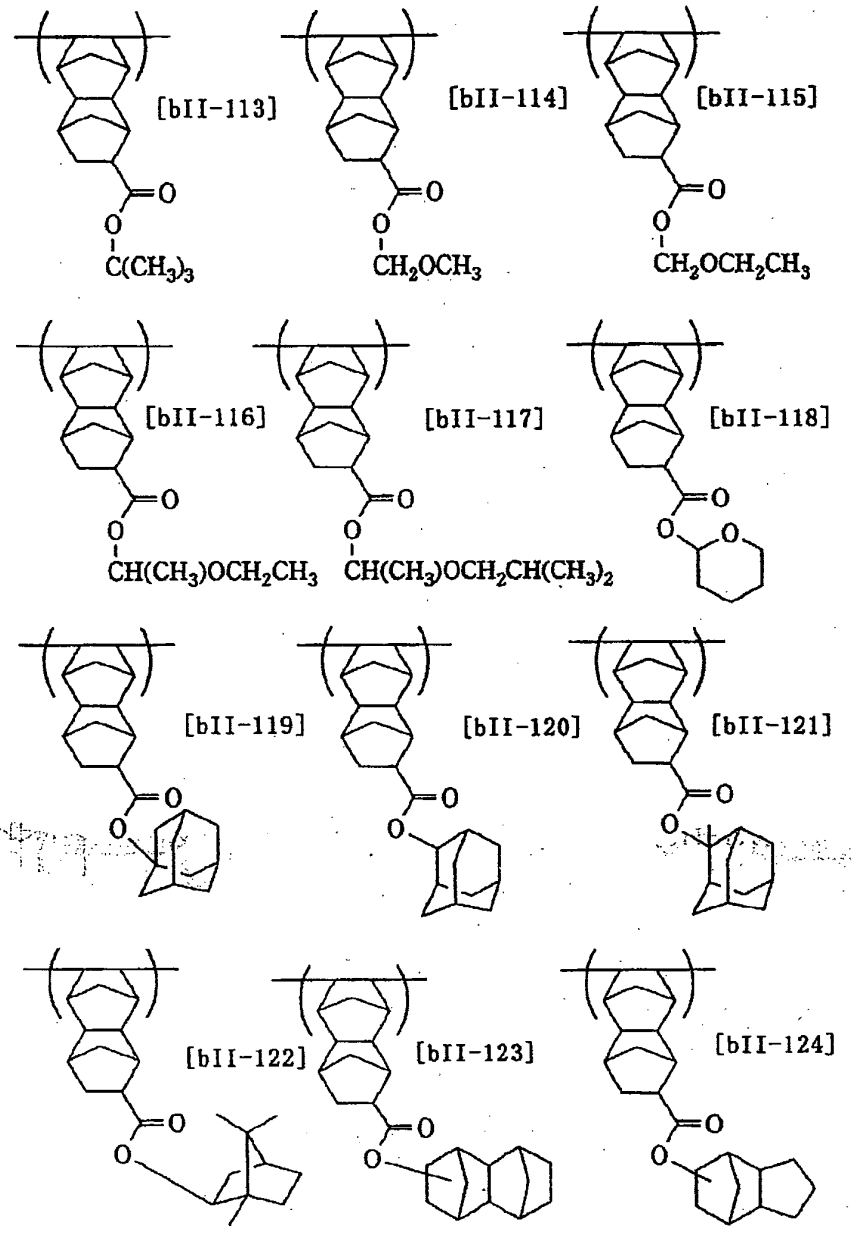

[bII-109]


[bII-110]


[bII-111]


[bII-112]

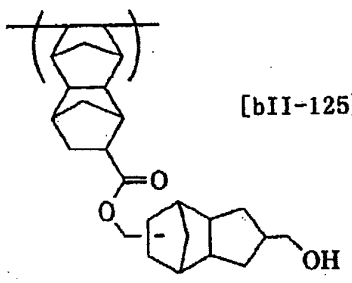
【０１８１】　　【化９４】


[bII-113]
[bII-114]
[bII-115]
[bII-116]
[bII-117]
[bII-118]
[bII-119]
[bII-120]
[bII-121]
[bII-122]
[bII-123]
[bII-124]

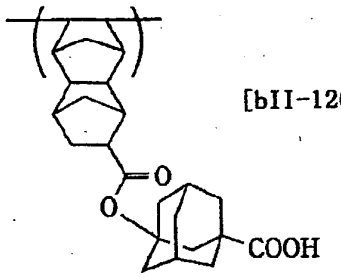
【０１８２】

【化９５】

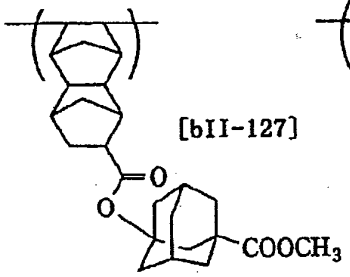
179　　180



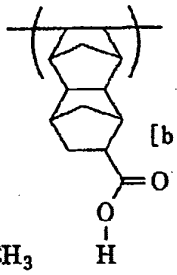
[bII-125]



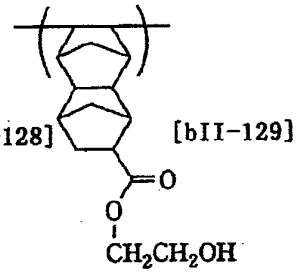
[bII-126]



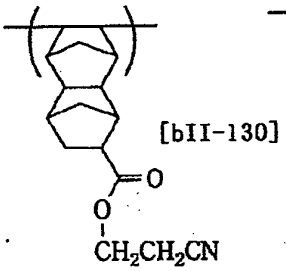
[bII-127]



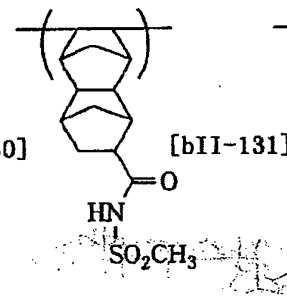
[bII-128]



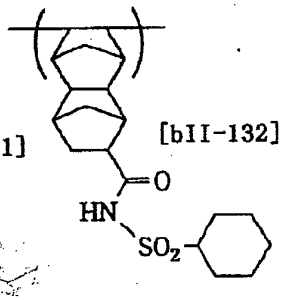
[bII-129]



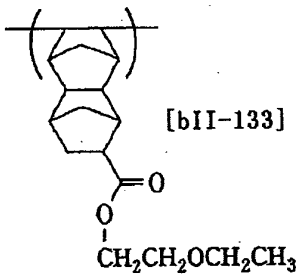
[bII-130]



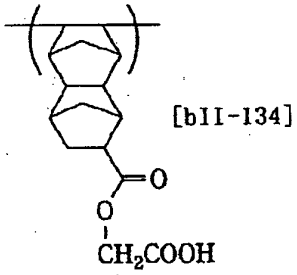
[bII-131]



[bII-132]

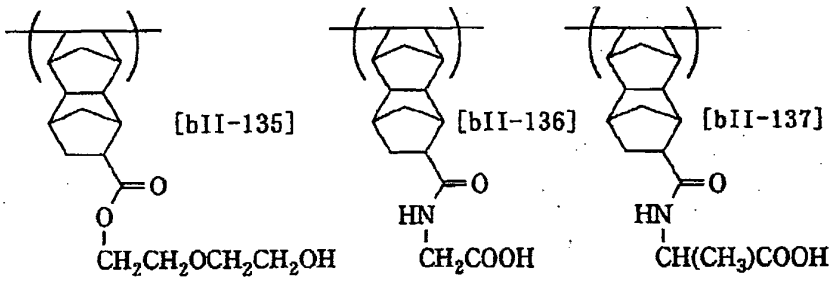


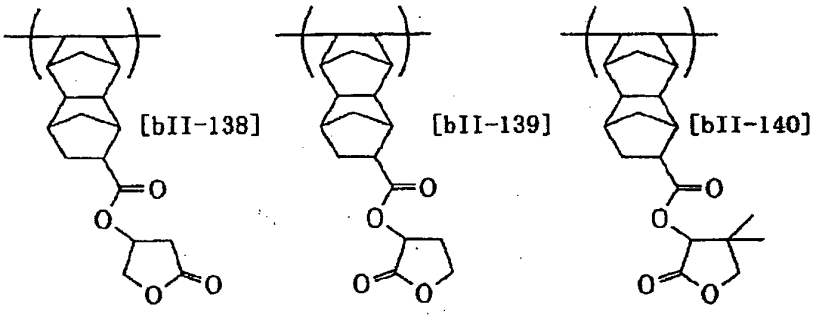
[bII-133]

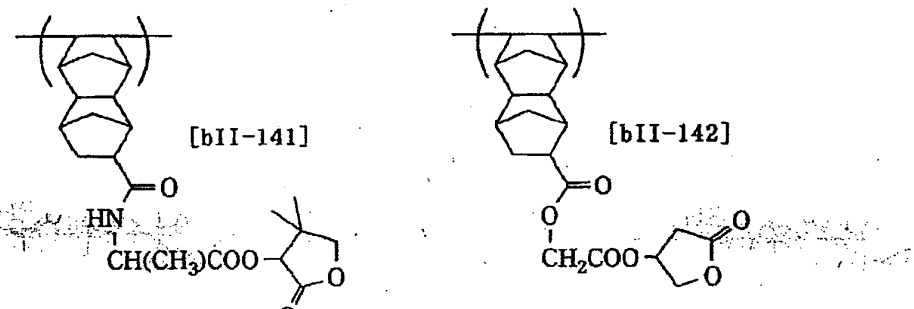


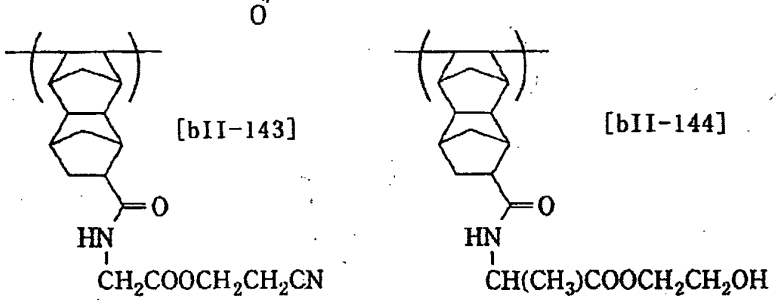
[bII-134]

【０１８３】　　【化９６】


[bII-135]
[bII-136]
[bII-137]
HN
CH2COOH
CH(CH3)COOH


[bII-138]
[bII-139]
[bII-140]

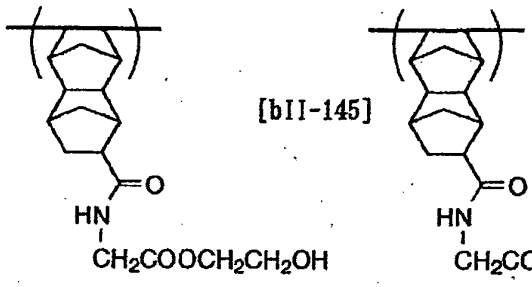

[bII-141]
[bII-142]
HN
CH(CH3)COO
CH2COO

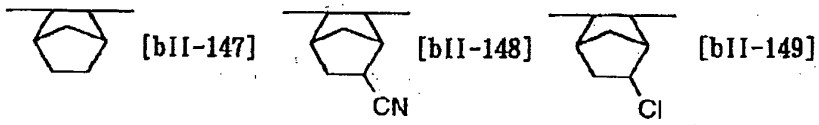

[bII-143]
[bII-144]
HN
CH2COOCH2CH2CN
CH(CH3)COOCH2CH2OH

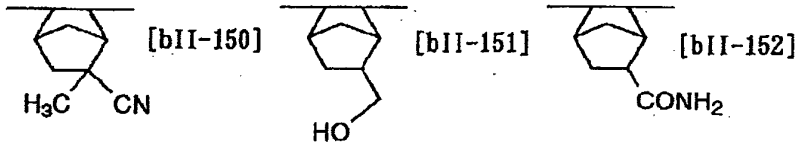
【０１８４】

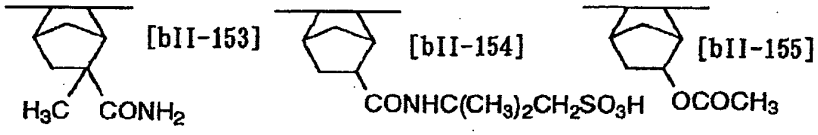
【化９７】

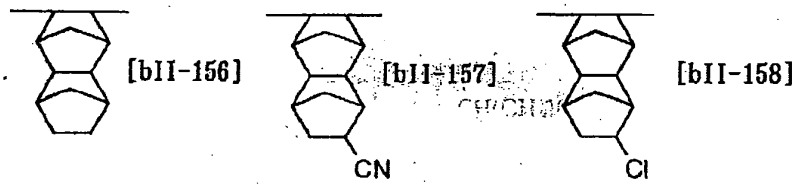
183　　184

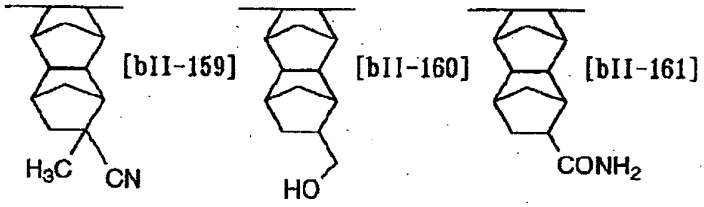






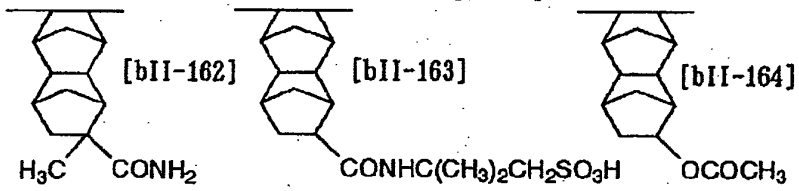


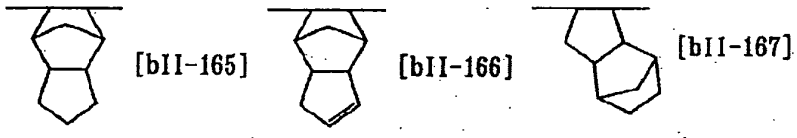




【０１８５】

【化９８】





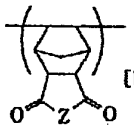
【０１８６】酸分解性樹脂（ｂ）は、一般式（ｂＩ）で表される繰り返し単位及び一般式（ｂII）（一般式（ｂII－Ａ）、一般式（ｂII－Ｂ）を含む）で表される繰り返し単位のそれぞれの１種あるいは複数種を含む以外に、ドライエッチング耐性や標準現像液適性、基板密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な

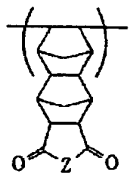
185

必要要件である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で、様々な単量体の繰り返し単位を含む共重合体とすることができる。好ましい共重合成分としては，下記一般式〔ｂＩＩＩ〕～〔ｂＩＶ〕で表される繰り返し単位を挙げることができる。

【０１８７】

【化９９】

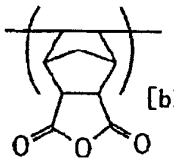


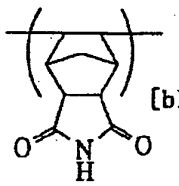


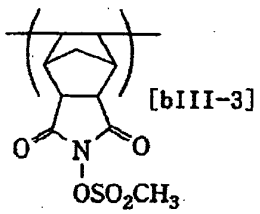
【０１８８】ここで、Ｚは酸素原子、－ＮＨ－、－Ｎ（－R_{b20}　）－、－Ｎ（－OSO_2 R_{b20}　）－を表し、R_{b20}　も前記と同様の（置換）アルキル基、（置換）環状炭化水素基を意味を有する。上記一般式〔ｂＩＩＩ〕～〔ｂＩＶ〕で表される繰り返し単位の具体例として次の　［ｂＩＩＩ－１］～［ｂＩＩＩ－８］、［ｂＩＶ－１］～［ｂＩＶ－８］が挙げられるが、これらの具体例に限定されるものではない。

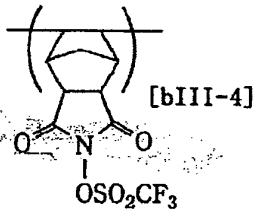
【０１８９】

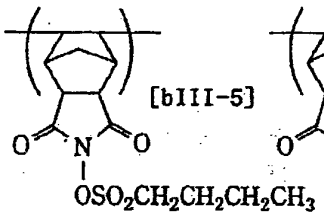
【化１００】

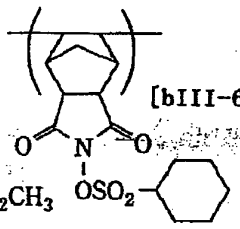


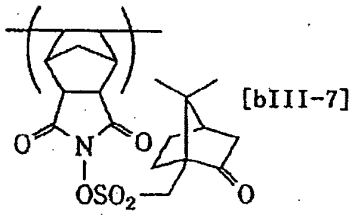


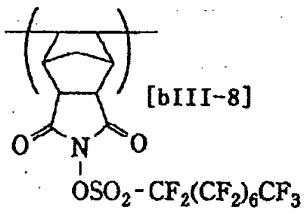


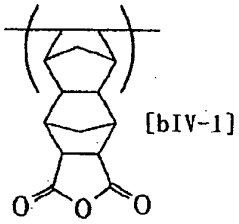


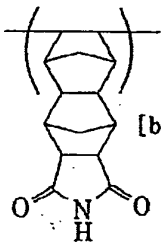


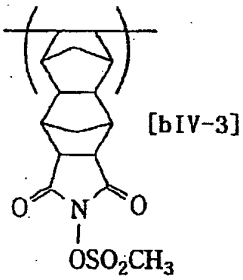








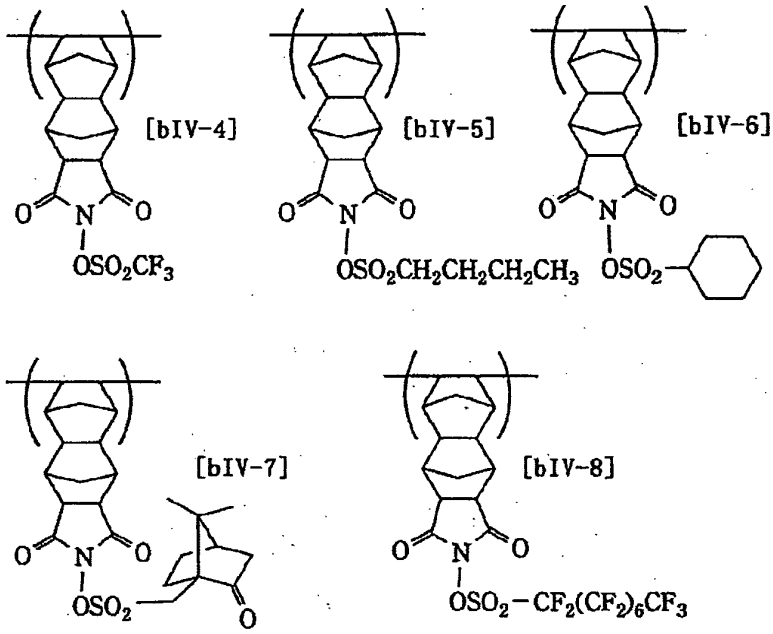




【０１９０】

【化１０１】

187　　188



【０１９１】本発明に係る酸分解性樹脂（ｂ）において、一般式（ｂＩ）で表される繰り返し単位及び一般式（ｂII）（一般式（ｂII－Ａ）、一般式（ｂII－Ｂ）も含む）で表される繰り返し単位の含有量は、所望のレジストのドライエッチング耐性、感度、パターンのクラッキング防止、基板密着性、レジストプロファイル、さらには一般的なレジストの必要要件である解像力、耐熱性、等を勘案して適宜設定することができる。一般的に、本発明に係る酸分解性樹脂（ｂ）における一般式（ｂＩ）で表される繰り返し単位又は一般式（ｂII）で表される繰り返し単位の含有量は、各々、樹脂の全単量体繰り返し単位中３０モル％以上が適当であり、好ましくは４０モル％以上、更に好ましくは５０モル％以上である。

【０１９２】また、本発明に係る酸分解性樹脂（ｂ）において、上記好ましい共重合成分の単量体に基づく繰り返し単位の樹脂中の含有量も、所望のジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、一般式（ｂＩ）で表される繰り返し単位及び一般式（ｂII）で表される繰り返し単位を合計した総モル数に対して９９モル％以下が好ましく、より好ましくは９０モル％以下、さらに好ましくは８０モル％以下である。

【０１９３】また、本発明に係る酸分解性樹脂（ｂ）においては、酸の作用により分解する基は、一般式（ｂＩ）で表される繰り返し単位、一般式（ｂII）で表される繰り返し単位、更には共重合成分の単量体に基づく繰り返し単位のいずれに含有されていても差し支えないが、酸の作用により分解する基を含有する繰り返し単位の含有量は、樹脂の全単量体繰り返し単位中８～６０モル％が適当であり、好ましくは１０～５５モル％、更に好ましくは１２～５０モル％である。

【０１９４】本発明に係る酸分解性樹脂（ｂ）は、一般に、一般式（ｂII）で表される繰り返し単位に相当する単量体及び無水マレイン酸と、共重合成分を用いる場合は該共重合成分の単量体とを、重合触媒の存在下に共重合させ、得られた共重合体の無水マレイン酸の繰り返し単位を、塩基性あるいは酸性条件下にアルコール類と開環エステル化し、あるいは加水分解し、しかる後生成したカルボン酸部位を所望の置換基に変換することにより合成することができる。

【０１９５】上記の酸分解性樹脂の他にも、以下のような樹脂も本発明において使用することができる。

・Journal of Photopolymer Science and Technology Vol.10, No.4 (1997),p545～p550における５４５頁に記載の共重合体、及び５４７頁の表２に記載の５つの共重合体。

・Journal of Photopolymer Science and Technology Vol.10, No.4 (1997),p561～p570における５６２頁図２に記載のカルボン酸ポリマーの部分保護樹脂。

・Journal of Photopolymer Science and Technology Vol.10, No.3 (1997),p511～p520における５１４頁図１に記載の４元共重合体。

・SPIE, Vol.3049, (1997), p113～p123における１１６頁のスキーム１に記載の樹脂３ａ。

【０１９６】このような酸分解性樹脂は、本発明の効果が有効に得られる範囲内で、更に以下のような単量体を繰り返し単位として共重合させることができるが、これらに限定されるものではない。これにより、前記樹脂に要求される性能、特に（１）塗布溶剤に対する溶解性、（２）製膜性（ガラス転移点）、（３）アルカリ現像性、（４）膜べり（親疎水性、アルカリ可溶性基選択）、（５）未露光部の基板への密着性、（６）ドライ

エッチング耐性、の微調整が可能となる。このような共重合単量体としては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を１個有する化合物などを挙げることができる。

【０１９７】具体的には、例えばアクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は１～１０のものが好ましい）アクリレート（例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸アミル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸エチルヘキシル、アクリル酸オクチル、アクリル酸－ｔ－オクチル、クロルエチルアクリレート、２－ヒドロキシエチルアクリレート２，２－ジメチルヒドロキシプロピルアクリレート、５－ヒドロキシペンチルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレートなど）；

【０１９８】メタクリル酸エステル類、例えばアルキル（アルキル基の炭素原子数は１～１０のものが好ましい。）メタクリレート（例えばメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロルベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、４－ヒドロキシブチルメタクリレート、５－ヒドロキシペンチルメタクリレート、２，２－ジメチル－３－ヒドロキシプロピルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレートなど）；

【０１９９】アクリルアミド類、例えばアクリルアミド、Ｎ－アルキルアクリルアミド、（アルキル基としては炭素原子数１～１０のもの、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ｔ－ブチル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基、ヒドロキシエチル基などがある。）、Ｎ，Ｎ－ジアルキルアクリルアミド（アルキル基としては炭素原子数１～１０のもの、例えばメチル基、エチル基、ブチル基、イソブチル基、エチルヘキシル基、シクロヘキシル基などがある。）、Ｎ－ヒドロキシエチル－Ｎ－メチルアクリルアミド、Ｎ－２－アセトアミドエチル－Ｎ－アセチルアクリルアミドなど；

【０２００】メタクリルアミド類、例えばメタクリルアミド、Ｎ－アルキルメタクリルアミド（アルキル基としては炭素原子数１～１０のもの、例えばメチル基、エチル基、ｔ－ブチル基、エチルヘキシル基、ヒドロキシエチル基、シクロヘキシル基などがある。）、Ｎ，Ｎ－ジアルキルメタクリルアミド（アルキル基としてはエチル基、プロピル基、ブチル基などがある。）、Ｎ－ヒドロキシエチル－Ｎ－メチルメタクリルアミドなど；

【０２０１】アリル化合物、例えばアリルエステル類（例えば酢酸アリル、カプロン酸アリル、カプリル酸アリル、ラウリン酸アリル、パルミチン酸アリル、ステアリン酸アリル、安息香酸アリル、アセト酢酸アリル、乳酸アリルなど）、アリルオキシエタノールなど；

【０２０２】ビニルエーテル類、例えばアルキルビニルエーテル（例えばヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、クロルエチルビニルエーテル、１－メチル－２，２－ジメチルプロピルビニルエーテル、２－エチルブチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、ブチルアミノエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテルなど）；

【０２０３】ビニルエステル類、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテート、ビニルジエチルアセテート、ビニルバレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルジクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニル－β－フェニルブチレート、ビニルシクロヘキシルカルボキシレートなど；

【０２０４】イタコン酸ジアルキル類（例えばイタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなど）；フマール酸のジアルキルエステル類（例えばジブチルフマレートなど）又はモノアルキルエステル類；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等がある。

【０２０５】その他にも、上記種々の繰り返し単位と共重合可能である付加重合性の不飽和化合物であればよい。また、上記更なる共重合成分の単量体に基づく繰り返し単位の樹脂中の含有量も、所望のレジストの性能に応じて適宜設定することができるが、一般的に、必須繰り返し単位を合計した総モル数に対して９９モル％以下が好ましく、より好ましくは９０モル％以下、さらに好ましくは８０モル％以下である。

【０２０６】上記のような酸分解性樹脂の分子量は、重量平均（Ｍｗ：ポリスチレン標準）で好ましくは１，０００～１，０００，０００、より好ましくは１，５００～５００，０００、更に好ましくは２，０００～２００，０００、より更に好ましくは２，５００～１００，０００の範囲であり、大きい程、耐熱性等が向上する一

方で、現像性等が低下し、これらのバランスにより好ましい範囲に調整される。本発明において、上記のような酸分解性樹脂の中でも、上記酸分解性樹脂（ａ）と酸分解性樹脂（ｂ）が好ましい。これらの酸分解性樹脂を用いることにより、クラッキングの発生の防止が一層効果的になる。

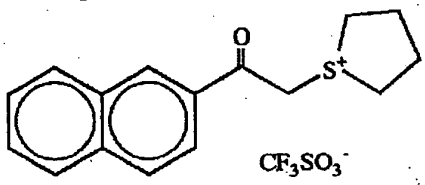
【０２０７】本発明のポジ型フォトレジスト組成物は、酸分解性樹脂の組成物全体中の添加量は、全レジスト固形分中４０～９９重量%が好ましく、より好ましくは５０～９７重量%である。

【０２０８】次に、本発明のポジ型フォトレジスト組成物における活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物（光酸発生剤）について説明する。光酸発生剤は２つの性質を満たすことが必要である。すなわち、

（１）露光光に対する透明性（但し、光ブリーチ性がない場合）と、（２）レジスト感度を確保するための十分な光分解性である。しかし、このような矛盾する必要要件を満たす分子設計指針は明確でないのが現状であるが、例えば次のような例を挙げることができる。すなわち、特開平７－２５８４６号公報、特開平７－２８２３７号公報、特開平７－９２６７５号公報、特開平８－２７１０２号公報に記載の２－オキソシクロヘキシル基を有する脂肪族アルキスルフォニウム塩類、および、Ｎ－ヒドロキシスクシンイミドスルフォネート類などを挙げることができる。さらに、J. Photopolym. Sci. Technol., Vol 7, No3, p 423 (1994)等に記載があり、下記一般式（VI）で示すことができるスルフォニウム塩、下記一般式（VII）で示すことができるジスルフォン類、下記一般式（VIII）で表される化合物などを挙げることができる。

【０２０９】

【化１０２】



(VI)

$CF_3SO_3^-$

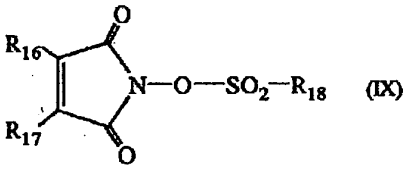
$$R_{12}-SO_2SO_2-R_{13} \qquad (VII)$$

$$R_{14}-SO_2-\overset{N_2}{\overset{|}{C}}-SO_2-R_{15} \qquad (VIII)$$

【０２１０】ここで、R_{12} ～R_{15} は各々アルキル基、環状アルキル基を表す。これらは互いに同じでも異なってもよい。また、下記一般式（IX）で示されるＮ－ヒドロキシマレインイミドスルフォネート類も好適である。

【０２１１】

【化１０３】



(IX)

【０２１２】ここでR_{16} 、R_{17} は、同じでも異なってもよく、水素原子、炭素数１～６個のアルキル基またはシクロアルキル基を表す。R_{16} とR_{17} とがアルキレン基を介して結合し、環を形成していてもよい。R_{18} は、アルキル基、ペルフルオロアルキル基、シクロアルキル基または樟脳置換体を表す。このようなＮ－ヒドロキシマレインイミドスルフォネート類は光感度の点で特に好ましい。

【０２１３】上記一般式（IX）におけるR_{16} 、R_{17} における炭素数１～６個のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ｎ－ブチル基、イソブチル基、tert－ブチル基、ｎ－ペンチル基、ｎ－ヘキシル基を挙げることができる。中でも好ましいのはメチル基、エチル基、プロピル基であり、メチル基、エチル基が更に好ましい。炭素数６個以下のシクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基を挙げることができる。好ましくはシクロペンチル基、シクロヘキシル基である。R_{16} 、R_{17} がアルキレン鎖により互いに環を形成する場合としては、例えばシクロヘキシル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基を形成する場合などを挙げることができる。

【０２１４】R_{18} のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基を初めとする直鎖状の炭素数１～２０個のアルキル基や、イソプロピル基、イソブチル基、ｔｅｒｔ－ブチル基、ネオペンチル基を初めとする分岐した炭素数１～２０個のアルキル基を挙げることができる。好ましくは炭素数１～１６個の直鎖あるいは分岐したアルキル基であり、さらに好ましくは炭素数４～１５個の直鎖あるいは分岐したアルキル基である。ペルフルオロアルキル基としては、トリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基を初めとする直鎖の炭素数１～２０個のペルフルオロアルキル基や、ヘプタフルオロイソプロピル基、ノナフルオロtert－ブチル基を初めとする分岐した炭素数１～２０個のペルフルオロアルキル基を挙げることができる。好ましくは炭素数１～１６個の直鎖あるいは分岐したペルフルオロアルキル基である。環状のアルキル基としてはシクロペンチル基、シクロヘキシル基の様な単環状の環状のアルキル基や、デカリル基、ノルボルニル基、トリシクロデカニル基のような複数環状のアルキル基を挙げることができる。

【０２１５】このような光酸発生剤の組成物中の添加量は、ポジ型フォトレジスト組成物の全固形分中、０．１～２０重量%が好ましく、より好ましくは０．５～１５

重量%、更に好ましくは１～１０重量%である。

【０２１６】本発明のポジ型フォトレジスト組成物には、上記のような光酸発生剤以外にも、以下のような光酸発生剤を併用してもよい。

【０２１７】以下のような併用可能な光酸発生剤の組成物中の添加量は、ポジ型フォトレジスト組成物全体の固形分中で２重量%以下であり、更に好ましくは１重量%以下がよい。たとえばS.I.Schlesinger,Photogr.Sci.Eng.,18,387(1974)、T.S.Bal etal,Polymer,21,423(1980) 等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4,069,055 号、同4,069,056 号、同 Re 27,992号、特開平3-140,140 号等に記載のアンモニウム塩、D.C.Necker etal,Macromolecules,17,2468(1984)、C.S.Wen etal,Teh,Proc.Conf.Rad.Curing ASIA,p478 Tokyo,Oct(1988) 、米国特許第4,069,055 号、同4,069,056 号等に記載のホスホニウム塩、J.V.Crivello etal,Macromorecules,10(6),1307(1977) 、Chem.&Eng.News,Nov.28,p31(1988) 、欧州特許第104,143 号、同第339,049 号、同第410,201 号、特開平2-150,848 号、特開平2-296,514 号等に記載のヨードニウム塩、J.V.Crivello etal,Polymer J.17,73(1985) 、J.V.Crivello etal.J.Org.Chem.,43,3055(1978) 、W.R.Watt etal,J.Polymer Sci.,Polymer Chem.Ed.,22,1789(1984) 、J.V.Crivello etal,Polymer Bull.,14,279(1985)、J.V.Crivello etal,Macromorecules,14(5),1141(1981)、J.V.Crivello etal,J.PolymerSci.,Polymer Chem.Ed.,17,2877(1979)、欧州特許第370,693 号、同161,811 号、同410,201 号、同339,049 号、同233,567 号、同297,443 号、同297,442 号、米国特許第4,933,377 号、同3,902,114 号、同4,760,013 号、同4,734,444 号、同2,833,827 号、獨国特許第2,904,626 号、同3,604,580 号、同3,604,581 号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello etal,Macromorecules,10(6),1307(1977) 、J.V.Crivello etal,J.PolymerSci.,Polymer Chem.Ed., 17,1047(1979) 等に記載のセレノニウム塩、C.S.Wen etal,Teh,Proc.Conf.Rad.Curing ASIA,p478 Tokyo,Oct(1988) 等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815 号、特公昭46-4605 号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736 号、特開昭61-169835 号、特開昭61-169837 号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401 号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339 号等に記載の有機ハロゲン化合物、K.Meier etal,J.Rad.Curing,13(4),26(1986)、T.P.Gill etal,Inorg.Chem.,19,3007(1980)、D.Astruc,Acc.Chem.Res.,19(12),377(1896) 、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化物、S.Hayase etal,J.Polymer Sci.,25,753(1987)、E.Reichmanis etal,J.Pholymer Sci.,Polymer Chem.Ed.,23,1(1985)、Q.Q.Zhu etal,J.Photochem.,36,85,39,317(1987)、B.Amit etal,Tetrahedron Lett.,(24)2205(1973)、D.H.R.Barton etal,J.Chem Soc.,3571(1965)、P.M.Collins etal,J.Chem.SoC.,Perkin I,1695(1975)、M.Rudinstein etal,Tetrahedron Lett.,(17),1445(1975)、J.W.Walker etalJ.Am.Chem.Soc.,110,7170(1988)、S.C.Busman etal,J.Imaging Technol.,11(4),191(1985)、H.M.Houlihan etal,Macormolecules,21,2001(1988)、P.M.Collins etal,J.Chem.Soc.,Chem.Commun.,532(1972)、S.Hayase etal,Macromolecules,18,1799(1985)、E.Reichmanisetal,J.Electrochem.Soc.,Solid State Sci.Technol.,130(6)、F.M.Houlihan etal,Macromolcules,21,2001(1988)、欧州特許第0290,750 号、同046,083 号、同156,535 号、同271,851 号、同0,388,343 号、米国特許第3,901,710 号、同4,181,531 号、特開昭60-198538 号、特開昭53-133022 号等に記載のｏ－ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、M.TUNOOKA etal,Polymer Preprints Japan,35(8)、G.Berner etal,J.Rad.Curing,13(4)、W.J.Mijs etal,Coating Technol.,55(697),45(1983),Akzo、H.Adachi etal,Polymer Preprints,Japan,37(3)、欧州特許第0199,672号、同84515 号、同044,115 号、同618,564 号、同0101,122 号、米国特許第4,371,605 号、同4,431,774 号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特開平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544 号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

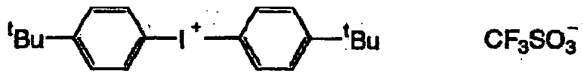
【０２１８】また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物、たとえば、M.E.Woodhouse etal,J.Am.Chem.Soc.,104,5586(1982) 、S.P.Pappas etal,J.Imaging Sci.,30(5),218(1986) 、S.Kondoetal,Makromol.Chem.,Rapid Commun.,9,625(1988)、Y.Yamada etal,Makromol.Chem.,152,153,163(1972) 、J.V.Crivello etal,J.PolymerSci.,Polymer Chem.Ed., 17,3845(1979) 、米国特許第3,849,137 号、獨国特許第3914407 号、特開昭63-26653号、特開昭55-164824 号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038 号、特開昭63-163452 号、特開昭62-153853 号、特開昭63-146029 号等に記載の化合物を用いることができる。

【０２１９】さらにV.N.R.Pillai,Synthesis,(1),1(1980)、A.Abad etal,Tetrahedron Lett.,(47)4555(1971)、D.H.R.Barton etal,J.Chem.Soc.,(C),329(1970) 、米国特許第3,779,778 号、欧州特許第126,712 号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

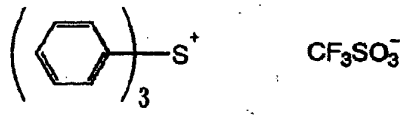
【０２２０】上記併用可能な活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものを以下に例示する。

【０２２１】

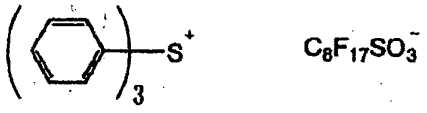
【化１０４】



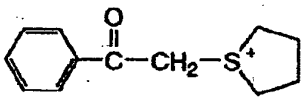
(PAG1)



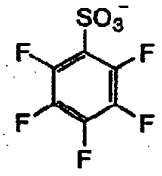
(PAG2)

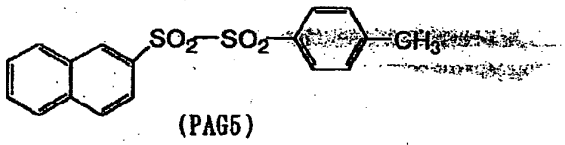


(PAG3)

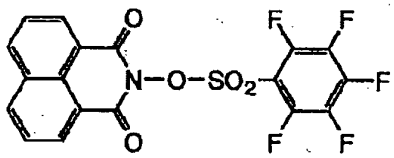


(PAG4)





(PAG5)



(PAG6)

【０２２２】ポジ型フォトレジスト組成物には系のアルカリ溶解性を向上させる目的や、系のガラス転移温度を調節し、膜がもろくなったり、耐熱性が劣化したりすることを防ぐ目的で適当なアルカリ可溶性の低分子化合物を添加してもよい。このアルカリ可溶性低分子化合物としては、ジアルキルスルフォンアミド化合物やジアルキルスルフォニルイミド（－SO_2－NH－CO－）化合物、ジアルキルジスルフォニルイミド（－SO_2－NH－SO_2－）化合物などの分子内に酸性基を含有する化合物を挙げることができる。このアルカリ可溶性の低分子化合物の含有量は、上記バインダー樹脂に対して、４０重量%以下が好ましく、より好ましくは３０重量%以下であり、更に好ましくは２５重量%以下である。

【０２２３】本発明のポジ型感光性組成物には、必要に応じて更に酸分解性溶解阻止化合物、染料、可塑剤、界面活性剤、光増感剤、有機塩基性化合物、及び現像液に対する溶解性を促進させる化合物等を含有させることができる。

【０２２４】本発明の感光性組成物は、上記各成分を溶解する溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、２－ヘプタノン、γ－ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、２－メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳

酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、Ｎ－メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【０２２５】上記の中でも、好ましい溶媒としては２－ヘプタノン、γ－ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、Ｎ－メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。

【０２２６】上記溶媒に界面活性剤を加えることもできる。具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップＥＦ３０１，ＥＦ３０３，ＥＦ３５２（新秋田化成（株）製）、メガファックＦ１７１，Ｆ１７３（大日本インキ（株）製）、フロラードＦＣ４３０，ＦＣ４３１（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードＡＧ７１０，サーフロンＳ－３８２，ＳＣ１０１，ＳＣ１０２，ＳＣ１０３，ＳＣ１０４，ＳＣ１０５，ＳＣ１０６（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーＫＰ３４１（信越化学工業（株）製）やアクリル酸系もしくはメタクリル酸系（共）重合ポリフローＮｏ．７５，Ｎｏ．９５（共栄社油脂化学工業（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分１００重量部当たり、通常、２重量部以下、好ましくは１重量部以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また、いくつかの組み合わせで添加することもできる。

【０２２７】本発明のこのようなポジ型フォトレジスト組成物は基板上に塗布され、薄膜を形成する。この塗膜の膜厚は０．４～１．５μｍが好ましい。上記感光性組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して露光し、ベークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。ここで露光光としては、好ましくは２５０ｎｍ以下、より好ましくは２２０ｎｍ以下の波長の遠紫外線である。具体的には、ＫｒＦエキシマレーザー（２４８ｎｍ）、ＡｒＦエキシマレーザー（１９３ｎｍ）、F_2エキシマレーザー（１５７ｎｍ）、Ｘ線、電子ビーム等が挙げられる。

【０２２８】本発明の感光性組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ－ｎ－ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適当量添加して使用することもできる。

【０２２９】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

（合成例）

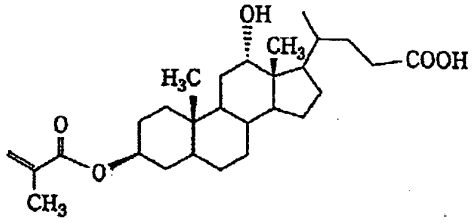
（１）繰り返し単位〔ａ３７〕に対応する単量体ａの合成

２Ｌの３つロフラスコにデオキシコール酸７５ｇとジメチルホルムアミド１Ｌを仕込み、室温下撹拌、溶解させた。これにトリエチルアミン１９．２ｇを加え、さらにエトキシメチルクロリドを滴下しながら加えた。滴下終了後３時間撹拌し、反応を終了させた。反応終了後溶媒を減圧留去した後、酢酸エチル／水系で抽出した。得られた酢酸エチル溶液を脱水処理後再度濃縮し、デオキシコール酸のエトキシメチル保護体７０ｇを得た。得られた保護体を再度ＴＨＦ２Ｌに溶解し、３Ｌの３つ口フラスコに、トリフェニルホスフィン１００ｇとともに添加した。さらにメタクリル酸３３ｇを添加した後、ジエチルアゾビスカルボキシレート６６ｇを滴下した。滴下終了後そのまま１６時間撹拌した。得られた反応混合液を濃縮し、酢酸エチル／重曹水で抽出した酢酸エチル層を濾過、濃縮、再度アセトンに溶解し、塩酸水を加え加水分解した。反応終了後、反応液を中和、濃縮し、これを

シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製、目的物である下記構造の単量体ａ４５ｇを得た。

【０２３０】

【化１０５】

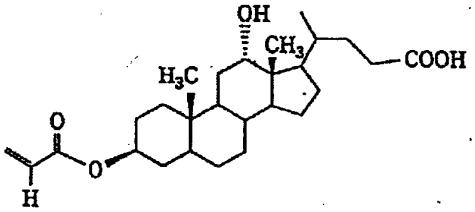


【０２３１】（２）繰り返し単位〔ａ４８〕に対応する単量体ｂの合成

メタクリル酸の代わりにアクリル酸を用いて、上記合成例（１）と同様の方法で下記構造の単量体ｂを合成した。

【０２３２】

【化１０６】



【０２３３】（１）樹脂Ａの合成

単量体ｂ２ｇ、単量体ｂのシアノエチルエステル１０ｇ、ｔ－ブチルアクリレート３ｇ、和光純薬社製Ｖ－６０１〔ジメチルアゾビス（２－メチルプロピオネート）〕１ｇをＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド６０ｇに溶解し、これを７５℃、窒素雰囲気下、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド５ｇ入りの反応容器に３時間かけて滴下した。滴下終了後そのまま３時間撹拌した。反応終了後、室温まで冷却し、蒸留水２Ｌに晶析した。析出した白色の粉体を濾取し、樹脂Ａ１３．６ｇを回収した。得られた樹脂Ａの重量平均分子量をＧＰＣを用いて、標準ポリスチレン換算で求めたところ１７，２００であった。

【０２３４】（２）樹脂Ｂの合成

単量体ｂ１．８ｇ、単量体ｂのシアノエチルエステル１０．５ｇ、ｔ－ブチルアクリレート３．１ｇ、和光純薬社製Ｖ－６０１　０．８ｇ、チオエタノール０．２ｇをＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド６０ｇに溶解し、これを７５℃、窒素雰囲気下、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド５ｇ入りの反応容器に３時間かけて滴下した。滴下終了後そのまま３時間撹拌した。反応終了後、室温まで冷却し、蒸留水２Ｌに晶析した。析出した白色の粉体を濾取し、樹脂Ｂ１４．１ｇを回収した。得られた樹脂Ｂの重量平均分子量をＧＰＣを用いて、標準ポリスチレン換算で求めたところ１１，３００であった。

【０２３５】（３）樹脂Ｃの合成

単量体ｂ１．８ｇ、単量体ｂのヒドロキシエチルアミド１０．２ｇ、ｔ－ブチルアクリレート３．１ｇ、和光純薬社製Ｖ－６５、０．８ｇ、チオエタノール０．２ｇをＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド６０ｇに溶解し、これを６０℃、窒素雰囲気下、ＴＨＦ５ｇ入りの反応容器に３時間かけて滴下した。滴下終了後そのまま３時間撹拌した。反応終了後、室温まで冷却し、蒸留水２Ｌに晶析した。析出した白色の粉体を濾取し、樹脂Ｃ１３．８ｇを回収した。得られた樹脂Ｃの重量平均分子量をＧＰＣを用いて、標準ポリスチレン換算で求めたところ１０，７００であった。

【０２３６】（４）樹脂Ｄの合成

単量体ｂ１．８ｇ、単量体ｂのヒドロキシエチルアミド１０．３ｇ、ｔ－ブチルアクリレート３．０ｇ、和光純薬社製Ｖ－６０１　１．２ｇをＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド６０ｇに溶解し、これを７５℃、窒素雰囲気下、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド５ｇ入りの反応容器に３時間かけて滴下した。滴下終了後そのまま１時間撹拌した。その後、２－ブロモエタノール０．６ｇを添加し、更に２時間撹拌した。反応終了後、室温まで冷却し、蒸留水２Ｌに晶析した。析出した白色の粉体を濾取し、樹脂Ｄ１４．３ｇを回収した。得られた樹脂Ｄの重量平均分子量をＧＰＣを用いて、標準ポリスチレン換算で求めたところ１６，７００であった。

【０２３７】（５）樹脂Ｅの合成

特開平１０－５５０６９号公報の段落（００５０）の合成例１における重合開始剤（４，４－アゾビス〔４－シアノ吉草酸〕）の代わりにジメチルアゾビス（２－メチルプロピオネート）を用いた以外は、特開平１０－５５０６９号公報の合成例１と同様の方法で樹脂Ｅの合成を行った。得られた樹脂Ｅの重量平均分子量をＧＰＣを用いて、標準ポリスチレン換算で求めたところ１５，７００であった。

【０２３８】〔実施例１～５〕上記合成例で合成した各樹脂をそれぞれ１．２ｇと、トリフェニルスルフォニウムトリフレート０．２５ｇを配合し、固形分１４重量％の割合でプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートに溶解した後、０．１μｍのミクロフィルターで濾過、ポジ型フォトレジスト組成物溶液を調製した。

【０２３９】〔比較例１〕上記実施例１の樹脂の代わりに、特開平１０－５５０６９号公報の段落（００５０）の合成例１に示されるポリマー、樹脂（Ａ－１）を合成し用いた以外は、実施例１と同様にしてポジ型フォトレジスト組成物溶液を調製した。

【０２４０】（評価試験）得られたポジ型フォトレジスト組成物溶液をスピンコータを利用してシリコンウエハー上に塗布し、１２０℃で９０秒間乾燥、約０．５μｍのポジ型フォトレジスト膜を作成し、それにＡｒＦエキシマレーザー（１９３ｎｍ）で露光した。露光後の加熱処理を１３０℃で９０秒間行い、２．３８％のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水で

201

リンスし、レジストパターンプロファイルを得た。

【０２４１】〔解像度〕：０．３５μｍのマスクパターンを再現する露光量での限界解像力をもって定義した。〔組成物溶液の保存安定性〕：調製したポジ型フォトレジスト組成物溶液（塗液）を４℃で１週間放置した後、リオン社製、パーティクルカウンターにてパーティクル数をカウントした。上記評価結果を表１に示す。

【０２４２】

【表１】

表１

	樹　脂	解像度	保存安定性
実施例　1	A	０．１８	＜５
実施例　2	B	０．１８	＜５
実施例　3	C	０．１９	＜５
実施例　4	D	０．１９	＜５
実施例　5	E	０．２２	２０
比較例　1	A－１	０．３５	３０００

202

【０２４３】表１の結果から明らかなように、本発明に係わる樹脂を使用した遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物は、それぞれ満足すべき結果を得たが、比較例のポジ型フォトレジスト組成物は組成物溶液の保存安定性において不満足なものであった。

【０２４４】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の樹脂を用いたポジ型フォトレジスト組成物は、特に１７０nm～２２０nmという波長領域の光に対して十分好適であり、高感度、高解像度で、良好なレジストパターンプロファイルが得られ、かつ組成物溶液の保存安定性を向上させることが可能となり、極めて高い実用性を有するものである。

フロントページの続き

Fターム(参考). 2H025 AA01 AA02 AA03 AA11 AB16
AC04 AC08 AD03 BE00 BE10
CB41 CB43 CB45
4J002 BF011 BG041 BG071 BG131
BH021 BK001 EV216 EV236
EV296 GP03
4J038 CG141 CH071 EA011 GA03
GA09 GA13 KA04 PA17 PB09

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☑ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.